

Untersuchungen des Photostriktionseffekts in Bismutferrit BiFeO_3 mittels IR- und optischer Spektroskopie

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Universität Augsburg

von
Fabian Markus Meggle

Augsburg, Juli 2020



Erstgutachter: Prof. Dr. C. A. Kuntscher
Zweitgutachter: PD. Dr. H.-A. Krug von Nidda

Tag der mündlichen Prüfung: 23.11.2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen des zu untersuchenden Materials	3
2.1	Die Perowskitstruktur und die Kristallfeldanregungen und Kristallfeldaufspaltungen	3
2.2	(Antiferro-)Magnetismus in Perowskiten	11
2.3	Polare Perowskitkristalle	13
2.4	Multiferroika und der Magnetoelektrische Effekt	15
2.5	Materialeigenschaften von Bismutferrit	17
3	Der Photostriktionseffekt	23
4	IR- und optische Spektroskopie	27
4.1	Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit optischen Materialien	27
4.1.1	Allgemeine makroskopische Zusammenhänge	27
4.1.2	Lorentz-Modell	30
4.1.3	Infrarot-aktive Phononen	32
4.2	Funktionsweise der FTIR-Spektroskopie	33
4.3	Versuchsaufbau FTIR-Spektroskopie	38
4.4	Mikrospektroskopie unter hohen Drücken	42
4.5	Versuchsaufbau von zeitaufgelösten pump-probe-Messungen	46
5	Probencharakterisierung	49
6	Ausschluss einer photoinduzierten Probenerwärmung	55
6.1	FIR-Messungen	55
6.2	Pump-probe-Messungen	64
7	Ergebnisse und Interpretation der optischen Messungen zum Photostriktionseffekt in Bismutferrit	69
7.1	Reproduzierbarkeit des photoinduzierten Signals	69
7.2	Signalstabilität bei unterschiedlichen Messpositionen auf der Probe	75
7.3	Temperaturabhängigkeit des Photostriktionseffekts	78
7.4	Druckabhängigkeit des Photostriktionseffekts	86
7.5	Vergleich von Ein- und Multidomänenproben	96
7.6	Einfluss der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung	99
7.7	Abhängigkeit der photoinduzierten Features von der Anregungswellenlänge	104

8 Zusammenfassung und Ausblick	111
A Einteilung der Temperatur- und Druckachse auf Grundlage der Gitterparameter	113
Literaturverzeichnis	119
Publikationen	133
Danksagung	135

1 Einleitung

Unsere siliziumbasierten elektronischen Geräte können wohl in näherer Zukunft den steigenden Anforderungen im Bezug auf ihre Leistungsfähigkeit, Speicherdichte und Zugriffszeit nicht mehr vollumfänglich genügen. Schon seit längerer Zeit beschäftigen sich Forscherteams auf der ganzen Welt mit der Entwicklung von neuartigen, multifunktionalen Materialien, in der Hoffnung, den zukünftigen Ansprüchen gerecht zu werden [1, 2]. Auch das steigende Umweltbewusstsein und die damit verbundene Nachfrage nach möglichst nicht-toxischen und weitestgehend umweltverträglichen Materialien nimmt schon heute einen immer größeren Stellenwert ein [3, 4].

Speziell bei den Übergangsmetalloxiden könnten sich potentielle Verbindungen befinden, die den zukünftigen, technischen Anforderungen gerecht werden könnten: Diese Materialklasse zeigt eine unglaubliche Vielzahl von höchst ungewöhnlichen Effekten und Kopplungsmechanismen. Die bis jetzt beobachteten Effekte umschließen dabei z.B. den Metall-Isolator-Übergang in Mott-Isolatoren, den kolossalen Magnetowiderstand, die Hochtemperatursupraleitung und multiferroische Effekte [5–8]. Entsprechend rücken die Übergangsmetallverbindungen auch schon seit längerem immer mehr in den Fokus der Grundlagenforschung. Insbesondere die multiferroischen Materialien mit ihren ferroelektrischen und gleichzeitig magnetischen Eigenschaften haben sich mittlerweile zu einer wahren „Spielwiese“ für Materialwissenschaftler entwickelt: Durch elektrische oder auch magnetische Felder lassen sich im Kristall Gitterverzerrungen realisieren, die elektrische Polarisation kann beeinflusst werden und die Ausrichtung der magnetischen Spins lässt sich verändern.

Das zur Zeit wohl bekannteste und am Besten untersuchte multiferroische Material ist Bismutferrit, BiFeO_3 (BFO). Zweifelsfrei liegt dies zum Einen daran, dass BFO als eines der wenigen Verbindungen bereits bei Raumtemperatur multiferroische Ordnungen besitzt [9]. Aber auch aus ökologischer Sichtweise ist BFO anderen ferroelektrischen Materialien teilweise klar überlegen: Im Gegensatz zu PbTiO_3 [10] oder $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [11] sind die elementaren Bausteine von BFO (Bi, Fe, O) als unproblematischer einzustufen.

BFO zeigt speziell bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen eine unglaubliche Bandbreite an faszinierenden Effekten: Kürzlich wurde z.B. über die Realisierung des negativen differentiellen Widerstandseffekts in BFO unter Lichtillumination berichtet [12]. Auch der anormale photovoltaische Effekt sei erwähnt [13], der für die Erzeugung von elektrischen Strömen ohne pn -Übergang verantwortlich ist. Vor 10 Jahren wurde gezeigt, dass BFO-Kristalle während der Bestrahlung mit

elektromagnetischen Wellen ihre lateralen Abmessungen verändern (Photostriktion) [14]. Der „normale“ Photostriktionseffekt gilt zwar mittlerweile als recht gut verstanden und rührt für gewöhnlich aus einer Kombination aus dem anormalen photovoltaischen Effekt und dem piezoelektrischen Effekt her [15]. Allerdings ist dieses Modell nicht mit der ultraschnellen Reaktionszeit des Photostriktionseffekts in BFO vereinbar [16]. Bis jetzt konnten schon mehrere Hinweise gefunden werden, dass in BFO durch die Illumination mit elektromagnetischen Wellen Exzitonen entstehen [17]. Diese könnten die extrem schnelle Reaktionszeit des Photostriktionseffekts in BFO erklären.

Eine geeignete Methode um exzitonische Anregungen zu untersuchen stellt die breitbandige IR- und optische Spektroskopie dar: Im Jahre 2016 berichtete Burkert *et al.* [18], dass sich im optischen Spektrum von BFO während der Illumination mit grünem Licht drei zusätzliche Anregungen ausbilden. Allerdings konnten die energetischen Positionen dieser Anregungen nicht mithilfe der exzitonischen Rydbergserie beschrieben werden.

Die vorliegende Arbeit versucht nun weitere Informationen über die drei lichtinduzierten Anregungen in BFO zu finden. Als Untersuchungsmethode kommt dabei ebenfalls die IR- und optische Spektroskopie zum Einsatz. Während den Messungen werden bestimmte Parameter variiert, wie z.B. die Domänenkonfiguration der Probe, die Wellenlänge und Polarisationsrichtung der Illumination, sowie die Temperatur und der angelegte externe Druck.

Die Gliederung dieser Arbeit sieht dabei wie folgt aus: Die folgenden zwei Kapitel stellen die theoretischen Grundlagen des zu untersuchenden Materials vor und beschreiben die für diese Arbeit relevanten Kopplungsmechanismen und Effekte. Im vierten Kapitel werden wichtige optische Zusammenhänge, sowie das Messprinzip und die einzelnen Versuchsaufbauten näher erläutert. Danach werden die Messungen in dieser Arbeit vorgestellt. Die optischen Messungen können dabei in zwei Gruppen aufgeteilt werden: Die in Kapitel 6 gezeigten Messungen stellen eine Art Kontrolle dar und sollen beweisen, dass die photoinduzierten Anregungen auf keine illuminationsbedingte Temperaturerhöhung der Probe zurückzuführen sind. Die optischen Messungen zum Photostriktionseffekt werden in Kapitel 7 vorgestellt. Das letzte Kapitel fasst alle wesentlichen Punkte dieser Arbeit noch einmal zusammen.

2 Allgemeine Grundlagen des zu untersuchenden Materials

2.1 Die Perowskitstruktur und die Kristallfeldanregungen und Kristallfeldaufspaltungen

Kristalle mit der chemischen Formel ABX_3 gehören zur Gruppe der Perowskite, die mittlerweile mehrere hundert bekannte Mitglieder zählt. Die wohl bekannteste Verbindung ist dabei CaTiO_3 (Perowskit), die stellvertretend der ABX_3 -Gruppe ihren Namen gibt. Perowskite werden der Einfachheit halber meist im ionischen Modell diskutiert, obwohl diese Annahme eine starke Vereinfachung darstellt, da meist auch ein kovalenter Bindungscharakter mitspielt [19]. Nichtsdestotrotz können in diesem einfachen Bild etliche allgemeine Eigenschaften dieser Materialien abgeleitet werden [20]. Im ionischen Modell stellen A und B positiv geladene Metallionen dar (B =Übergangsmetallion), die ihre Valenzelektronen an die X -Anionen abgegeben haben. Besitzen in einer Perowskitverbindung alle Ionen abgeschlossene Schalen, so handelt es sich bei diesem Material um einen Isolator. Verbleiben hingegen einige d -Elektronen beim Metallion B , so kann die Verbindung auch metallischen Charakter besitzen [19].

Abbildung 2.1 zeigt die ideale Perowskitstruktur [Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$ (Nummer: 221)] für einen Kristall, der in diesem Fall aus acht Einheitszellen besteht. Das B -Ion befindet sich dabei jeweils im Zentrum der kubischen Einheitszelle und wird von sechs X -Ionen oktaedrisch umschlossen [21]. Diese sind an den Grenzflächen der Einheitszelle positioniert, sodass benachbarte Oktaeder jeweils über ein X -Ion miteinander verbunden sind. In den Ecken der Einheitszelle befinden sich die A -Ionen, womit sich folgende Positionen der Ionen ergeben:

$$A: 1(a) \ 0, 0, 0;$$

$$B: 1(b) \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

$$X: 3(d) \ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \ \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \ 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$$

Als Vertreter der idealen Perowskitstruktur sind bei Raumtemperatur bestimmte Flourverbindungen zu nennen, wie z.B. KFeF_3 und RbMnF_3 [22, 23], oder bei den Oxiden das Strontiumtitanat (SrTiO_3) [24].

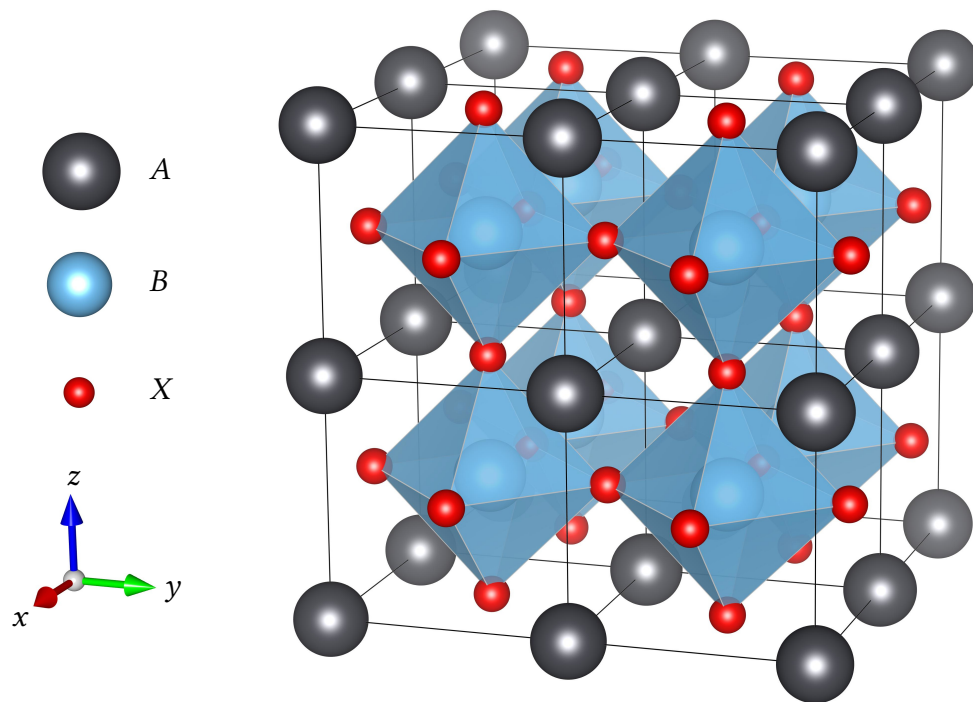


Abbildung 2.1: Die ideale Perowskitstruktur.

Ob eine ABX_3 -Verbindung nun in der idealen oder in einer verzerrten Perowskitstruktur auftritt, kann anhand des Goldschmidt-Faktors t bestimmt werden [25]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}, \quad (2.1)$$

dabei entsprechen r_A , r_B und r_X den jeweiligen Ionenradien. Ist $t = 1,0$ so bildet sich die oben genannte ideale Perowskitstruktur aus. Weicht t nur geringfügig von 1,0 ab, dann kommt es zu Verzerrungen im Kristallgitter. So ist es zum Beispiel möglich, dass die X-Okttaederstrukturen etwas geneigt sind [26]. Alle möglichen Verkippungen der Oktaeder können als eine Kombination um die in Abb. 2.2(a)-(c) dargestellten Drehachsen aufgefasst werden [Drehung um die Vektoren $(1,0,0)$; $(0,1,0)$ und $(0,0,1)$].

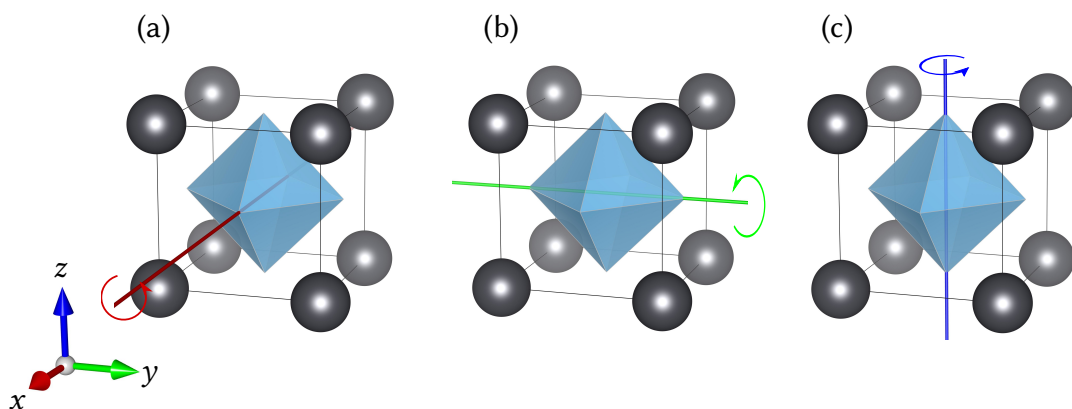


Abbildung 2.2: Die drei Drehachsen der Oktaederrotationen.

Benachbarte Oktaeder im Kristallgitter folgen der Verkipfung dabei entweder in Phase oder gegenphasig. Für die Beschreibung benachbarter Oktaederrotationen hat sich die von Glazer 1972 vorgeschlagene Notation durchgesetzt, die aus einer Dreier-Kombination der Symbole a , b und c besteht [27]. Die hochgestellten Symbole „+“, „-“ und „0“ deuten dabei jeweils an, ob benachbarte Oktaeder eine phasengleiche, eine gegenphasige oder keine Verkipfung besitzen [siehe Abb. 2.3(a)-(c)]. Da die Oktaederverkipfungen sensitiv auf äußere Einflüsse sind, wie z.B. Temperatur und Druck, spielt die Oktaederneigung vor allem bei der Vorhersage von temperatur- oder druckinduzierten Phasenübergängen eine wichtige Rolle [28].

Auch die eigentlich perfekte X -Oktaederstruktur ist bei vielen Verbindungen etwas verzerrt. Die B -Ionen können dafür verantwortlich sein, falls diese in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen. Aber auch der sogenannten *Jan-Teller-Effekt* kann die Oktaeder strecken oder stauchen (z.B. bei KCuF_3 [29]).

Die A - und B -Kationen können sich auch in der Einheitszelle etwas umpositionieren, wobei der einfachste Fall vorliegt, wenn sich das im Oktaeder eingeschlossene B -Kation etwas aus dem Zentrum hinaus bewegt. Darauf wird speziell im nächsten Unterkapitel eingegangen, da solche Verschiebungen die physikalischen Eigenschaften des Materials beeinflussen können. Verschieben sich die A -Ionen, so hat die entsprechend verzerrte Einheitszelle dabei meist eine tetragonale, trigonale oder orthorhombische Form [21].

Die oktaedrische Anordnung der X -Anionen kann als Kristallfeld der darin eingeschlossenen B -Übergangsmetallionen angesehen werden. Nach der Kristallfeldtheorie spaltet in der Eielektronennäherung das oktaedrische Kristallfeld die ursprünglich fünf energetisch gleichwertigen d -Elektronenzustände der B -Ionen in zwei Niveaus auf (siehe Abb. 2.4). Das höherenergetische e_g -Level ist dabei zweifach entartet (d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$) und das energetisch begünstigte t_{2g} -Level ist dreifach entartet (d_{xy} , d_{yz} , d_{xz}). Der energetische Unterschied Δ zwischen den beiden Niveaus beträgt per Definition $\Delta = 10 Dq$, wobei das Kristallfeld die drei t_{2g} -Orbitale um jeweils $\frac{2}{5}\Delta$ absenkt und die zwei e_g -Niveaus um jeweils $\frac{3}{5}\Delta$ anhebt. In einem verzerrten Oktaeder spalten sich die t_{2g} - und e_g -Niveaus weiter auf, wobei die genaue Art der Verzerrung (also Stauchung oder Streckung) entscheidend ist (siehe Abb. 2.4).

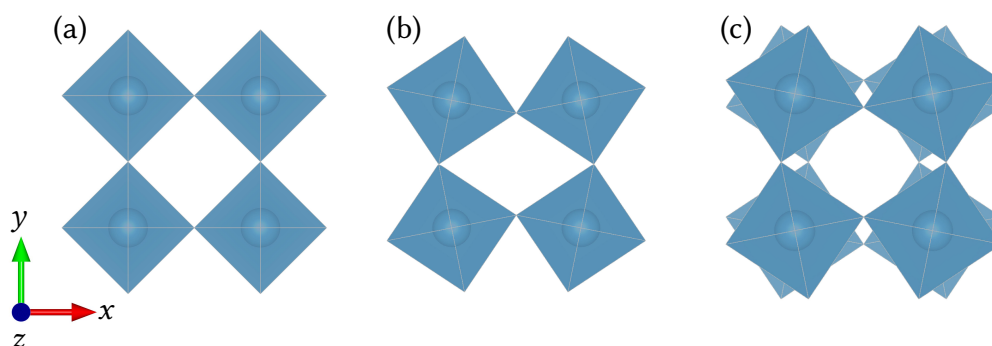


Abbildung 2.3: Visualisierung von drei unterschiedlichen Oktaeder-Tilt-Systemen: (a) ohne Verkipfung $a^0 a^0 a^0$, (b) phasengleiche Drehung um die z -Achse $a^0 a^0 c^+$, (c) gegenphasige Drehung um die z -Achse $a^0 a^0 c^-$.

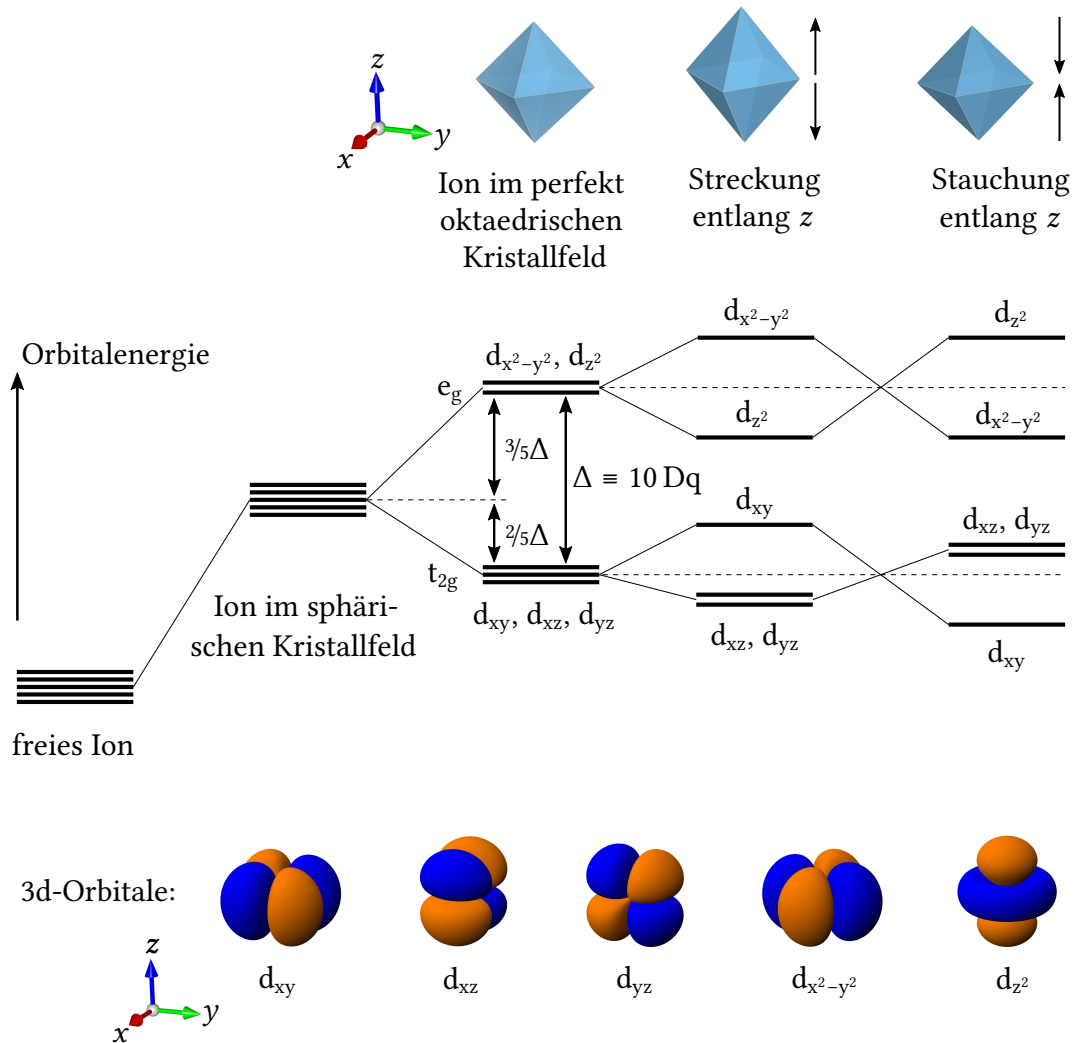


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der d-Elektronenaufspaltung in die t_{2g} - und e_g -Zustände. Auch der Einfluss der Oktaederverzerrung (Stauchung oder Streckung) ist mit abgebildet. Diese Zeichen ist angelehnt an Ref. [21]. Der untere Bereich zeigt zusätzlich noch die räumliche Darstellung der fünf d-Orbitale.

Die Stärke der Energieaufspaltung in das t_{2g} - und e_g -Level hängt dabei sowohl vom eingeschlossenen Kation, als auch von den Liganden ab. Insgesamt kann die Kristallfeldaufspaltung über folgende Gleichung angegeben werden [30]:

$$\Delta = 10 Dq = \frac{Z_L e^2}{6R^5} \langle r^4 \rangle, \quad (2.2)$$

mit $Z_L e$ als Ligandenladung (e : Elementarladung), R stellt den Abstand zwischen dem Übergangsmetallion und den Liganden dar und $\langle r \rangle$ ist der Mittelwert des 3d-Orbital-Radius des Kations.

Zusätzlichen Einfluss haben aber auch externe Parameter, wie Druck und Temperatur [30]: Unter hohen Drücken wird die Kristallstruktur komprimiert und die interatomaren Abstände des Kristallgitters nehmen ab. Aus Gleichung (2.2) kann

folgender Zusammenhang abgeleitet werden:

$$\frac{\Delta_p}{\Delta_0} = \left(\frac{R_0}{R_p} \right)^5, \quad (2.3)$$

wobei Δ_p und Δ_0 die Energieaufspaltung beim Druck p und unter normalen Bedingungen 0 entsprechen. Die Größe R stellt den jeweiligen mittleren Abstand zwischen dem Übergangsmetallion und den Liganden beim Druck p und beim Atmosphärendruck 0 dar. Durch einige Umformungen dieser Gleichung ergibt sich schlussendlich die Veränderung der Energieaufspaltung Δ unter externem Druck:

$$\frac{d\Delta}{dp} = \frac{5}{3} \frac{\Delta}{K}, \quad (2.4)$$

mit K als Kompressionsmodul des Kristalls. Mit zunehmendem Druck nimmt also die Energieaufspaltung Δ zu.

Bei niedrigeren Temperaturen nehmen ebenfalls die interatomaren Abstände ab und der Einfluss der Temperatur auf die Oktaederaufspaltung ist analog zu Gleichung (2.3) gegeben. In Abhängigkeit vom molaren Volumen V des Kristalls ($V \propto R^3$) lässt sich dies folgendermaßen umschreiben:

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_0} = \left(\frac{V_0}{V_T} \right)^{5/3}. \quad (2.5)$$

Mithilfe des Volumenausdehnungskoeffizienten α_V führt dies zu:

$$\frac{\Delta_T}{\Delta_0} = [1 - \alpha_V(T - T_0)]^{-5/3}. \quad (2.6)$$

Hier stellen Δ_T und Δ_0 die Aufspaltungsenergie bei der Temperatur T und bei Raumtemperatur T_0 dar. Mit abnehmender Temperatur nimmt damit die Kristallfeldaufspaltung zu.

Bei der Besetzungsreihenfolge der d-Orbitale des B -Ions gilt es den high-spin- und low-spin-Zustand zu unterscheiden [siehe Abb. 2.5(a) und (e)]. Hat das B -Ion weniger als vier oder mehr als acht d-Elektronen, so folgt die d-Orbitalbesetzung den Hundschen Regeln. Für B -Ionen mit vier bis sieben Elektronen gibt es hingegen zwei Besetzungsmöglichkeiten: Die Elektronen können entweder mit parallelem Spin die leeren e_g -Niveaus besetzen (high-spin-Zustand) oder werden mit antiparallelen Spins in die halbgefüllten t_{2g} -Level eingebracht (low-spin-Zustand). Entscheidend für die high-spin- oder low-spin-Anordnung ist die relative Größe der Oktaederaufspaltung gegenüber der Spinpaarungsenergie [31]. Diese hängt zum Einen von der elektrischen Abstoßung zweier Elektronen ab und zum Anderen von der Austauschenergie der Spins. Bei d^5 -Systemen (z.B. Fe^{3+} , Mn^{2+}) ist die Austauschenergie durch die parallele Spinanordnung der fünf d-Elektronen am größten (Fe^{3+} : $237,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, Mn^{2+} : $194,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ [32]), weshalb diese Ionen meist in der high-spin-Anordnung anzutreffen sind. Die gesamte Spinpaarungsenergie des Fe^{3+} -Ions ($E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Austausch}}$) beträgt ca. $357,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ist der mit Abstand höchste Wert von allen angegebenen Spinpaarungsenergien in Tab. 14.3 von Ref. [32].

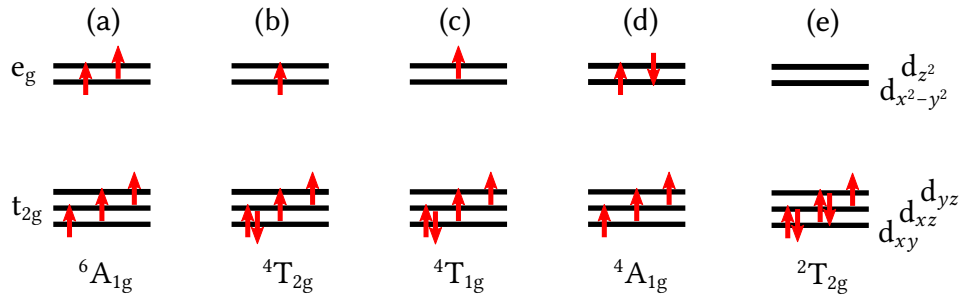


Abbildung 2.5: Elektronische Konfiguration des high-spin-Zustands in (a), des low-spin-Zustands in (e) und einige angeregte Zustände (b)-(d) von $3d^5$ -Ionen (z.B. Fe^{3+} , Mn^{2+}). Unter jedem Zustand ist dessen Benennung in der irreduziblen Darstellungsform aufgeführt. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [30].

Im oberen Absatz wurde bereits schon kurz auf die interelektronischen Wechselwirkungen der d-Elektronen eingegangen. Im Folgenden soll nun kurz vorgestellt werden, wie diese Mehrelektronensysteme zu verstehen sind: Es wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Spins s_i eines Mehrelektronensystems sich zu einem Gesamtspin S addieren und die einzelnen Bahndrehimpulse l_i zum Gesamtdrehimpuls L koppeln (*Russel-Saunders-Kopplung*). Durch die Quantenzahlen L und S kann das Ion nun über den spektroskopischen Termwert ^{2S+1}L ganzheitlich beschrieben werden. Diese interelektronischen Wechselwirkungen haben allerdings auch zur Folge, dass die Energieniveaus eines Übergangsmetallions mit mehreren d-Elektronen in einem oktaedrischen Kristallfeld von der in Abb. 2.4 dargestellten Einelektronenform abweichen. Abbildung 2.4 ist somit nur für Einelektronensysteme mit d^1 (oder d^9) gültig.

In Abb. 2.6 ist das Energiediagramm (Korrelationsdiagramm) für ein d^5 -Elektronensystem dargestellt. Auf der linken Seite (a) befinden sich die Termwerte des freien Ions und in (b) ist dessen Aufspaltung im schwachen Kristallfeld dargestellt. Der Begriff *schwaches Kristallfeld* beschreibt dabei den Fall, dass der energetische Unterschied zwischen den Termen des freien Ions groß im Verhältnis zu den Orbitalaufspaltungen im Kristallfeld ist [31]. Die Benennung der Termwerte folgt hier der irreduziblen Darstellung. Auf der rechten Seite (e) befinden sich hingegen die Elektronenkonfigurationen der d-Zustände. Diese spalten im starken Kristallfeld in die Zustände von (d) auf (*starkes Feld* bedeutet dementsprechend, dass die Aufspaltung der Orbitale groß ist im Verhältnis zu den Termaufspaltungen, bzw. dass die interelektronischen Wechselwirkungen als klein anzunehmen sind). Auch hier wurde bei der Benennung der einzelnen Zustände wiederum die irreduzible Darstellung verwendet. In der Mitte (c) sind die Energieniveaus für mittlere Felder angedeutet [31]. Die Zahlen unterhalb der Energieniveaus geben die Anzahl der möglichen Zustände an. Der Grundzustand eines d^5 -Elektronensystems im starken Feld hat die $2T_{2g}$ -Konfiguration (low-spin-Zustand) und im schwachen Kristallfeld den $6A_{1g}$ -Zustand (high-spin-Zustand). In Abb. 2.5 sind neben den Grundzuständen der low-spin- und high-spin-Konfiguration noch angeregte Zustände dargestellt (b)-(d).

Die Auswahlregeln entscheiden darüber, welche in Abb. 2.6 gezeigten Zustände sich in welche anderen Niveaus anregen lassen oder entsprechend welche Zustände in

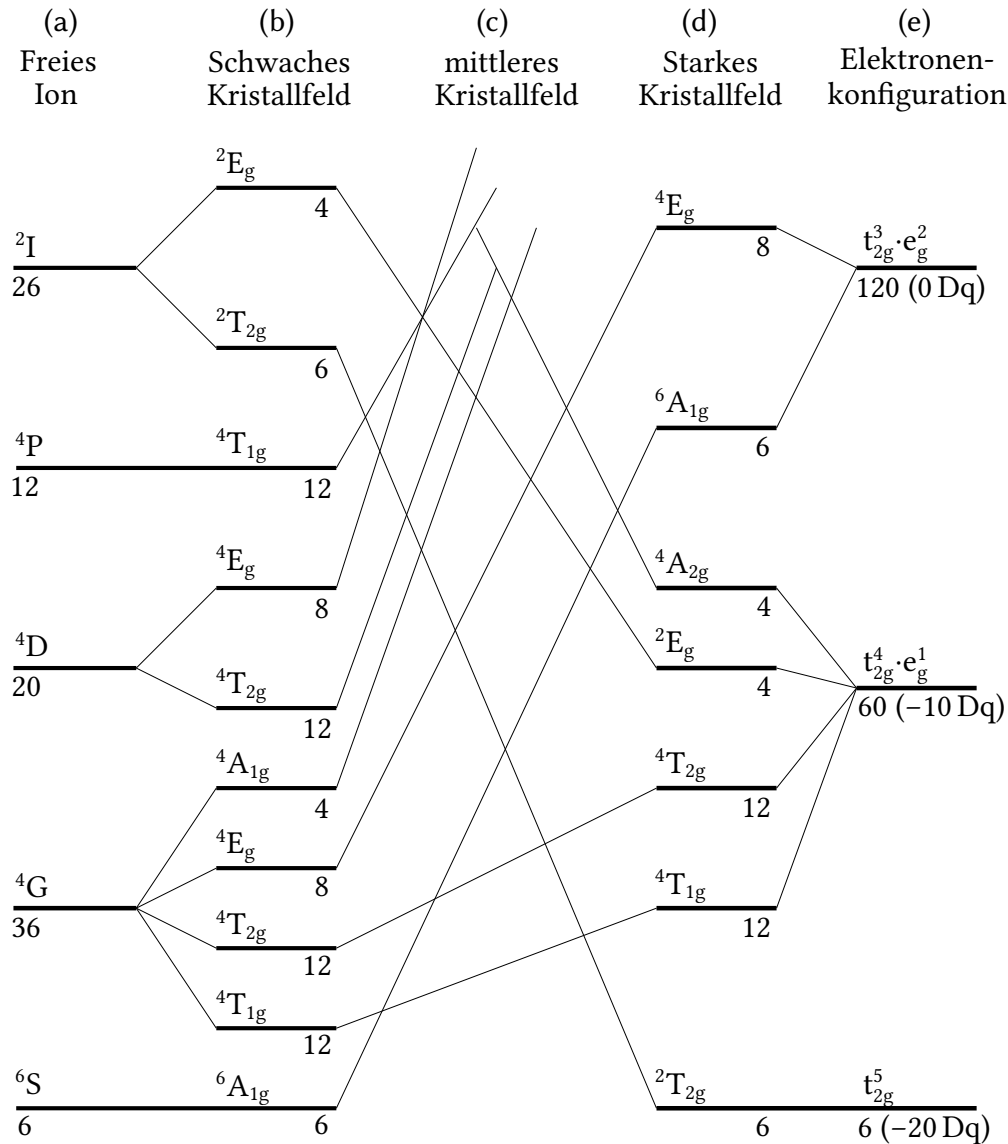


Abbildung 2.6: Korrelationsdiagramm für ein d^5 -Ion in einem oktaedrischen Kristallfeld. Die Zeichnung ist angelehnt an Ref. [32, 33].

welche anderen Niveaus abfallen können. So ist es nicht möglich, dass ein Zustand in jeden beliebig anderen Zustand übergeht. Zum Einen sind nur Übergänge erlaubt, bei denen sich die Parität der Wellenfunktion ändert, also $g \rightarrow u$ und $u \rightarrow g$ (*Laporte-Regel*). Treten im Kristall jedoch asymmetrische Schwingungsmoden auf, so können diese das Inversionszentrum des Oktaeders zerstören und damit auch Übergänge von $g \rightarrow g$ und $u \rightarrow u$ ermöglichen. Des Weiteren darf sich der Gesamtspin des Anfangs- und des Endzustands nicht unterscheiden ($\Delta S=0$). Durch Spin-Bahn-Kopplung kann dieses Verbot jedoch aufgehoben werden [31].

Wird elektromagnetische Strahlung mit der passenden Energie auf ein entsprechendes System gestrahlt, so können die Elektronen des Zentralions in die höheren Zustände angeregt werden. Der Energiebetrag, der benötigt wird um einen solchen Übergang durchzuführen, kann einfach im optischen Spektrum abgelesen werden: Im Spektrum der optischen Dichte ergibt sich bei diesem Energiewert ein Peak,

bzw. im Transmissionsspektrum ist dieser durch ein lokales Minimum gegeben. Die Peakhöhe im Spektrum der optischen Dichte erlaubt Rückschlüsse auf die Übergangswahrscheinlichkeit der Anregung [30]. Die Spin- und Laporte-verbotenen Übergänge besitzen eine theoretische Übergangswahrscheinlichkeit von Null. Durch die bereits erwähnten Spin-Bahn- und Spin-Gitter-Wechselwirkungen können diese Übergänge aber trotzdem stattfinden, wobei dessen Übergangswahrscheinlichkeit allerdings als verhältnismäßig klein anzusehen ist. Aus diesem Grund ist die Peakhöhe im Spektrum der optischen Dichte ebenfalls recht klein. Befindet sich das Übergangsmetallion etwas außerhalb des Oktaederzentrums, so nimmt die Übergangswahrscheinlichkeit zu. Im optischen Spektrum unterscheiden sich die Anregungsintensitäten je nach Übergangswahrscheinlichkeit um einen Faktor von bis zu 10 000 [30].

Der genaue Übergang, also welcher Anfangszustand durch die Anregung mittels elektromagnetischer Strahlung in welchen Endzustand übergeht, kann allerdings

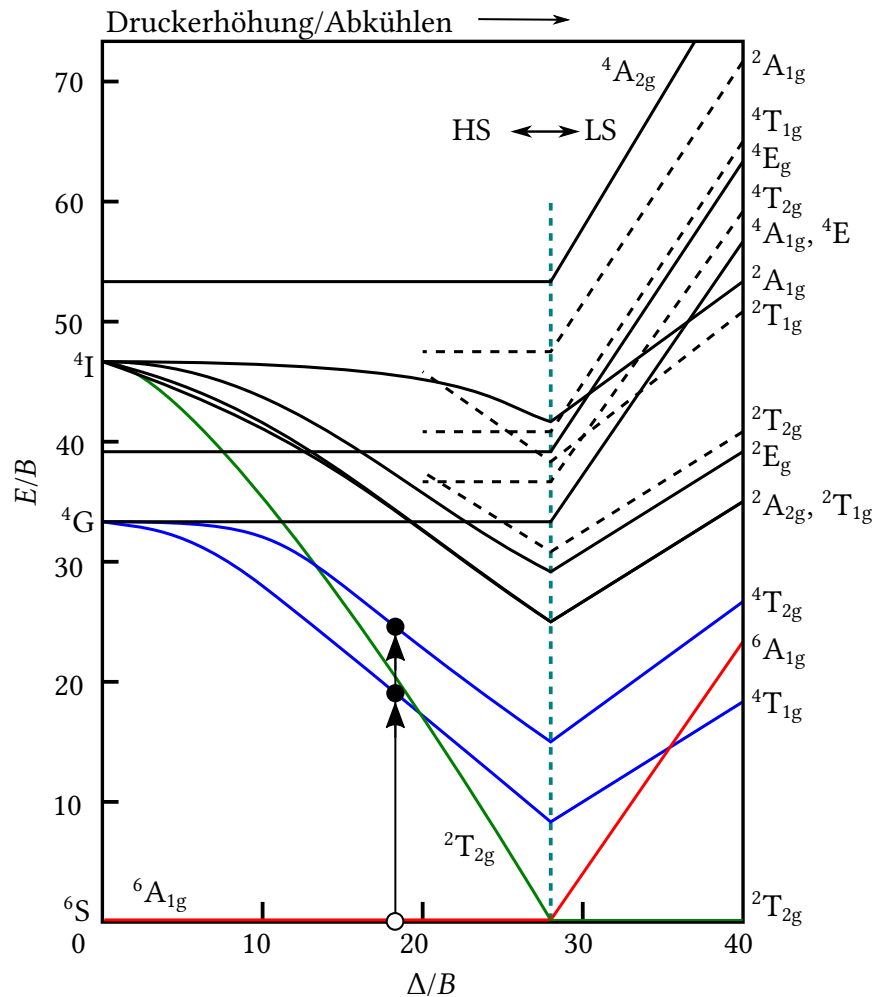


Abbildung 2.7: Tanabe-Sugano-Diagramm für ein d^5 -Ion im high-spin-Zustand (HS, links) und im low-spin-Zustand (LS, rechts). Dieses Schema wurde nach Ref. [32–34] mit $C/B = 4,48$ angefertigt. Zusätzlich sind noch die (eigentlich verbotenen) $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ - und $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{2g}$ -Kristallfeldanregungen eingezeichnet, die unter normalen Umgebungsbedingungen im optischen Spektrum von BiFeO_3 zu erkennen sind ($\Delta/B = 18,5$).

nicht direkt aus den optischen Spektren abgelesen werden. Die Zuordnung der Übergänge kann jedoch mithilfe der sogenannten *Tanabe-Sugano-Diagramme* geschehen. In Abb. 2.7 ist schematisch das Tanabe-Sugano-Diagramm für ein im oktaedrischen Kristallfeld befindliches d^5 -Ion dargestellt. Die Diagramme für die anderen d^n -Ionen sind in Ref. [33] zu finden. Eine entscheidende Rolle bei diesen Diagrammen spielen die *Racah-Parameter* B und C , die die interelektronischen Abstoßungen der d -Elektronensysteme beschreiben. Auf der x -Achse der Diagramme ist die Kristallfeldstärke in Einheiten von B dargestellt. Auch hier wird berücksichtigt, dass bei starken Kristallfeldern das d^5 -Elektronensystem vom high-spin- in den low-spin-Zustand übergeht. Auf der y -Achse sind die Energiewerte der einzelnen Zustände ebenfalls in Einheiten vom interelektronischen Abstoßungsparameter B aufgezeigt. Für die meisten Übergangsmetallionen kann B mit ungefähr 1000 cm^{-1} und $C \approx 4B$ angegeben werden [32]. Genau genommen hängen die Tanabe-Sugano-Diagramme vom Verhältnis der Racah-Parameter C/B ab. Jedoch spielt dies in der Anwendung eine eher untergeordnetere Rolle, da die Diagramme recht robust gegen kleine Veränderungen im C/B -Verhältnis sind [33]. Deshalb kann auch das in Abb. 2.7 gezeigte d^5 -Tanabe-Sugano-Diagramm (dargestellt mit einem C/B -Verhältnis von 3,48, was sehr gut zu Mn^{2+} mit $C/B = 3,5$ passt [33]) für Fe^{3+} -Ionen mit einem C/B -Verhältnis von ca. 4,5 bis 7,4 [30, 34–36] angewendet werden.

2.2 (Antiferro-)Magnetismus in Perowskiten

Im Hinblick auf die magnetischen Eigenschaften von Perowskiten können alle möglichen Magnetismustypen auftreten [Diamagnete, Paramagnete, (Anti-) Ferromagnete und Ferrimagnete]. Dieses Unterkapitel beschäftigt sich jedoch hauptsächlich mit antiferromagnetischen (AFM) Systemen.

Beim (Anti-)Ferro-, Ferri- und Paramagnetismus sind die permanenten magnetischen Momente auf ungepaarte Elektronen in den d - und f -Orbitalen zurückzuführen [21, 39]. Im Gegensatz zum Paramagnetismus zeichnen sich (anti-)ferro- und ferrimagnetische Materialien dadurch aus, dass die magnetischen Momente bereits ohne externes Magnetfeld eine gewisse Ordnung besitzen (siehe Abb. 2.8). Bei AFM Materialien richten sich die magnetischen Momente antiparallel zueinander aus, sodass

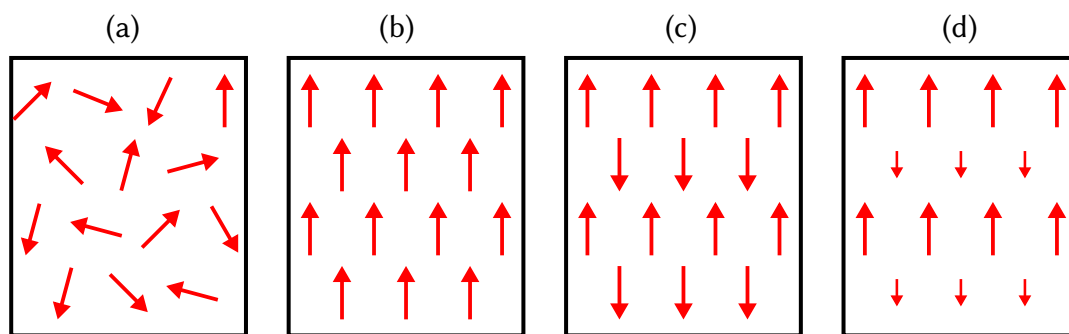


Abbildung 2.8: Anordnung der magnetischen Momente in (a) Paramagneten, (b) Ferromagneten, (c) Antiferromagneten und (d) Ferrimagneten. Diese Abbildung ist angelehnt an Ref. [37].

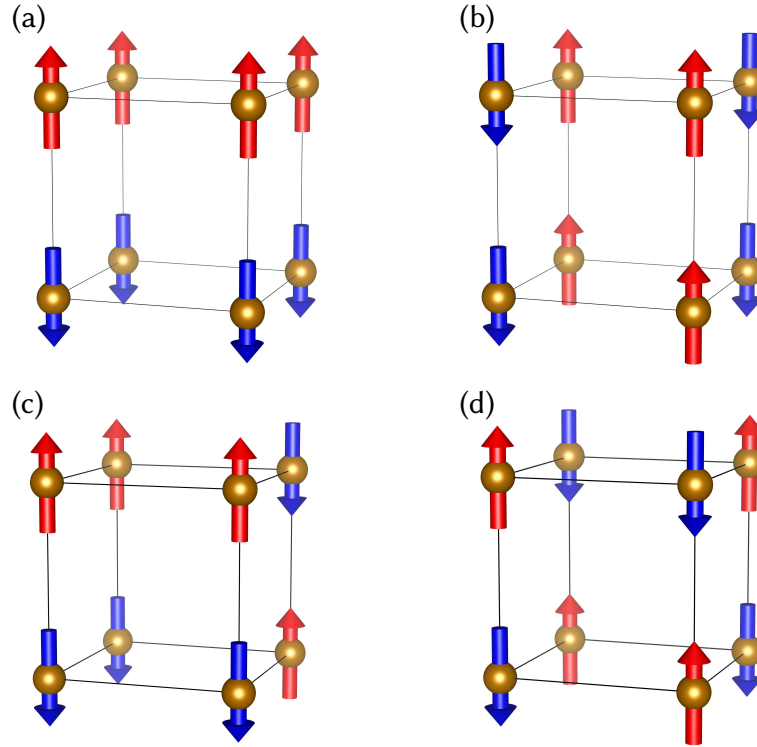


Abbildung 2.9: Mögliche antiferromagnetische Spinanordnungen: (a) A-Typ, (b) C-Typ, (c) E-Typ, (d) G-Typ. Diese Abbildung ist angelehnt an Ref. [38].

sich das gesamt magnetische Moment des Systems zu Null addiert [40]. In einem einfachen kubischen Gitter kann die AFM-Ordnung prinzipiell in vier unterschiedlichen Geometrieformen auftreten (Typ A, Typ C, Typ E und Typ G), die alle in Abb. 2.9 dargestellt sind. Beim G-Typ-AFM besitzt jedes Kation sechs nächste Nachbarn, die antiparallel zu diesem angeordnet sind. Oberhalb der Néel-Temperatur T_N geht der Antiferromagnet in eine paramagnetische Phase über und die magnetischen Momente verlieren ihre periodische Anordnung. Die Néel-Temperatur ist stark materialabhängig und kann sich teilweise recht nahe am absoluten Nullpunkt befinden (EuTiO₃: $T_N = 5,6$ K [41]). Aber es existieren auch Kristalle mit Néel-Temperaturen von mehreren hundert Kelvin (LaFeO₃: $T_N = 750$ K [42]). Die magnetische Suszeptibilität χ der paramagnetischen Hochtemperaturphase ($T > T_N$) ist dabei durch das Curie-Weiss-Gesetz gegeben:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.7)$$

mit der Curie-Konstanten C und der Curie-Weiss-Konstanten θ . Bei ursprünglich antiferromagnetischen Materialien besitzt θ einen negativen Wert, wo hingegen bei ursprünglich ferromagnetischen Materialien θ positiv ist. Unterhalb der Néel-Temperatur ist bei antiferromagnetischen Materialien die Richtung des externen Magnetfeldes in Bezug auf die magnetische Suszeptibilität entscheidend. Trifft das Magnetfeld parallel zu der Spinachse auf, so nimmt die Suszeptibilität mit zunehmender Temperatur zu, bis der Suszeptibilitätswert bei der Néel-Temperatur erreicht ist. Bei senkrechtem Einfall des Magnetfeldes ist χ konstant und damit unabhängig von

der Temperatur. Bei starken Magnetfeldern sind in der antiferromagnetischen Anordnung auch Spin-Flips möglich, wodurch das System in eine parallele Spinausrichtung gezwungen wird [39].

Wird die Kopplung der magnetischen Momente nur auf nächste Nachbarn beschränkt, so liefert das allgemeine Heisenberg-Modell folgenden Hamilton-Operator:

$$H_{\text{Heisenberg}} = -\frac{1}{2}J \sum_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.8)$$

wobei J die Austauschkonstante darstellt und \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j Spinoperatoren von zwei benachbarten Ionen sind. Die Austauschkonstante ist dabei für antiferromagnetische Systeme stets kleiner als Null ($J < 0$). Bei elektrisch nicht-leitenden Antiferromagneten wird die Austauschwechselwirkung *Superaustausch* genannt und stellt einen indirekten Kopplungsmechanismus der einzelnen magnetischen Momente dar [39]. Dabei werden zwei Übergangsmetallionen (z.B. Eisenionen) in einer linearen Ausrichtung betrachtet, wobei sich ein nicht-magnetisches Ion (z.B. Sauerstoffanion) dazwischen positioniert. Die d-Elektronen der beiden Übergangsmetallionen koppeln antiparallel über p-d-Wechselwirkungen an die p_z -Elektronen des Sauerstoffs [31] und die Sauerstoff- p_z -Elektronen sind wegen des Pauli-Verbots bereits antiparallel angeordnet. Dieser Mechanismus ist allerdings nur für eine näherungsweise lineare Anordnungen der drei Ionen effektiv [31]. Mithilfe störungstheoretischer Berechnungen im Hubbard-Modell ergibt sich für die bereits erwähnte Austauschkonstante J folgender Zusammenhang:

$$J = -2t^2 \left(\frac{1}{U} + \frac{1}{E_{\text{CT}}} \right), \quad (2.9)$$

mit dem Hopping-Integral t , der Hubbard-Energie U und der Ladungs-Transfer-Lücke E_{CT} .

2.3 Polare Perowskitkristalle

Unter polaren Kristallen wird eine Gruppe von Festkörpern zusammengefasst, die ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes eine elektrische Polarisation aufweisen. Dies ist der Fall, wenn in der Elementarzelle die Ladungsverteilung asymmetrisch ist, also die Schwerpunkte aller positiv und negativ geladenen Ladungen nicht zusammentreffen [43]. Das spontane (oder permanente) elektrische Moment \mathbf{p}^{S} eines kristallinen Stoffs ist über die Summe aller Dipolmomente innerhalb der Einheitszelle gegeben. Die spontane Polarisation \mathbf{P}^{S} ist definiert als das elektrische Moment pro Volumeneinheit.

Abbildung 2.10(a) zeigt die Einheitszelle von Bariumtitanat BaTiO_3 (BTO) bei Raumtemperatur. BTO befindet sich bei dieser Temperatur in einer tetragonalen Perowskitstruktur [Raumgruppe: $P4mm$ (Nummer: 99)] mit den Gitterparameter $a = 3,9945 \text{ \AA}$ und $c = 4,0330 \text{ \AA}$ [45]. Wie bereits im vorherigen Unterkapitel erwähnt, ordnet sich

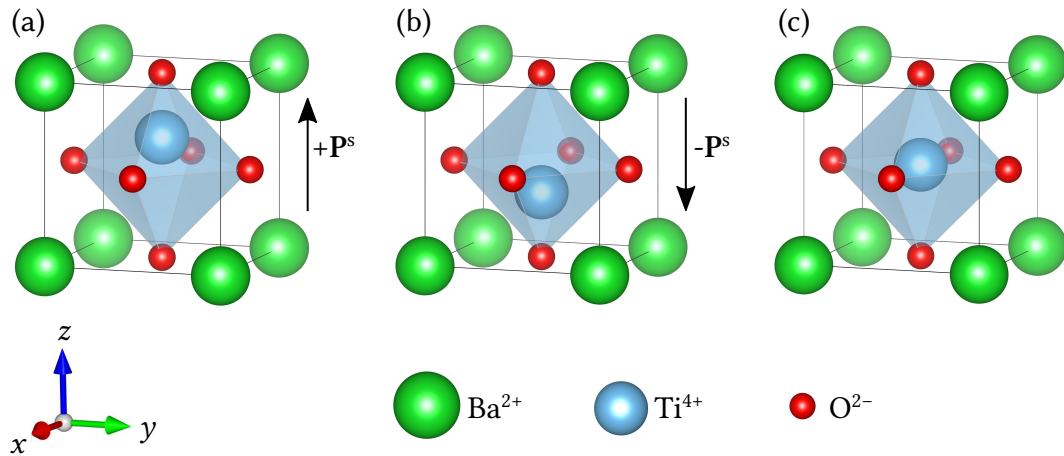


Abbildung 2.10: Die pseudokubische Kristallstruktur von BaTiO₃: (a) und (b) unterhalb der Curie-Temperatur T_C und (c) oberhalb von T_C . Diese Abbildung ist angelehnt an Ref. [44].

in BaTiO₃ das B-Kation nicht zentrosymmetrisch im umschließenden Sauerstoffoktaeder an. Das Ti-Ion befindet sich aufgrund eines Doppelwannenpotentials [46] ca. +0,05 Å in z-Richtung verschoben [47]. Damit stimmen die Schwerpunkte aller positiv und negativ geladenen Ladungen nicht mehr überein. Es bildet sich ein Dipolmoment entlang der z-Achse aus und der Kristall ist damit polar. Wird ein externes elektrisches Feld parallel zur z-Richtung angelegt, so vergrößert oder verkleinert sich die Verschiebung des B-Ions in Abhängigkeit vom Vorzeichen des angelegten elektrischen Feldes. Bei einem genügend großen elektrischen Feld kann sich das Ti-Ion auch in das andere Minimum des Doppelwannenpotentials umpositionieren, womit sich das Ti-Ion nun -0,05 Å vom Zentrum entfernt befindet [siehe Abb. 2.10(b)]. Wird das externe elektrische Feld wieder abgeschaltet, so verbleibt das Ti-Ion in der neuen Position. Mit der Verschiebung des B-Ions hat sich auch die Richtung der Polarisation umgekehrt und das externe elektrische Feld kann als Schalter für die Richtung der Polarisation angesehen werden. Der Begriff *Ferroelektrizität* soll dabei die Analogie zum Ferromagnetismus widerspiegeln (Umkehrung der Polarisierung in einem externen Feld, P – E -Hystereseschleifen und unterschiedliche Domänen innerhalb eines Kristalls) [44].

Neben dem Doppelwannenpotential besteht auch die Möglichkeit, dass sich die Ferroelektrizität durch den sogenannten *lone-pair-Mechanismus* bildet [38]. In diesem Fall ist das A-Ion von Interesse, dessen energetisch höchstbesetztes Orbital ein volles s-Orbital ist (z.B. Bi³⁺- oder Pb²⁺-Ionen). Beteiligen sich diese s-Elektronen an keiner chemischen Bindung, so können diese mit ihren energetisch niedriger liegenden p-Orbitalen und auch mit den p-Orbitalen der Sauerstoffionen hybridisieren [48, 49]. Somit besitzt das s-Orbital keine rein sphärische Form mehr. Dies beeinflusst die Anordnung der umliegenden Anionen, weshalb die Bi- oder Pb-Ionen sich aus ihrer zentrosymmetrischen Position hinaus bewegen [50], was zu elektrischen Dipolen im Kristall führt.

Unter hydrostatischem Druck nimmt die Ferroelektrizität von Perowskitkristallen kontinuierlich ab, bis sie schließlich komplett verschwindet [51]. Kornev *et al.* [52] sagten im Jahre 2005 voraus, dass die Ferroelektrizität bei weiterer Druckerhöhung

wieder erscheinen sollte. Einige Jahre später wurde dieses Verhalten experimentell bei PbTiO_3 (PTO) beobachtet [53]: Bei ca. 13 GPa konnte der erste Phasenübergang in PTO von der polaren $P4mm$ -Phase (Nummer: 99) zur womöglich $I4cm$ -Phase (Nummer: 108) beobachtet werden, bei 20 GPa geht diese Phase in die nicht-polare $I4/mcm$ -Phase (Nummer: 140) über und wandelt sich schließlich bei 45 GPa zur polaren $I4cm$ -Phase (Nummer: 108) um.

Erwähnenswert ist die Tatsache, dass jedes Ferroelektrikum auch gleichzeitig ein pyroelektrisches Material darstellt, weshalb die Stärke der spontanen Polarisation stark temperaturabhängig ist [44, 54]:

$$\Delta P_i^S = p_i \Delta T, \quad (2.10)$$

mit ΔP_i^S als Änderung der spontanen Polarisation, p_i beschreibt einen pyroelektrischen Koeffizient und ΔT ist die Temperaturänderung. Die spontane Polarisation nimmt dabei im Regelfall mit abnehmenden Temperaturen zu.

Unterhalb der Curietemperatur T_C folgt die dielektrische Konstante ebenfalls dem Curie-Weiss-Gesetz und oberhalb von T_C geht das Ferroelektrikum in eine unpolare Phase über. Es verliert die spontane Polarisation und wird zu einem Paraelektrikum [siehe z.B. Abb. 2.10(c) mit der Hochtemperaturphase von BaTiO_3 , in der sich das Ti-Ion in der Mitte des Sauerstoffoktaeders befindet].

Jedes Pyroelektrikum besitzt auch gleichzeitig piezoelektrische Eigenschaften [55]. Beim piezoelektrischen Effekt hängt die Polarisation \mathbf{P} von der mechanischen Verzerrung ab [44, 54]:

$$P_i = d_{ijk} X_{jk}, \quad (2.11)$$

mit \mathbf{X} als Spannungstensor und d_{ijk} stellen die piezoelektrischen Module dar. Beim inversen Piezoeffekt verursacht hingegen ein angelegtes elektrisches Feld \mathbf{E} eine räumliche Deformation \mathbf{S} des Kristalls [44, 54]:

$$S_{ij} = d_{kij} E_k = d_{ijk}^T E_k. \quad (2.12)$$

2.4 Multiferroika und der Magnetoelektrische Effekt

Beim sogenannten *magnetoelektrischen Effekt* (ME-Effekt) erzeugt ein externes elektrisches Feld \mathbf{E} eine Magnetisierung \mathbf{M} , bzw. ein externes Magnetfeld \mathbf{H} führt zu einer elektrischen Polarisation \mathbf{P} [56]. Mithilfe der Landau-Theorie und der freien Energie F lässt sich zeigen, dass sowohl die Polarisation \mathbf{P} , als auch die Magnetisierung \mathbf{M} in erster Näherung linear von den jeweiligen externen Feldern abhängen [38]:

$$P_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^S + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \dots \quad (2.13)$$

$$M_i(E, H) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^S + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_j + \dots \quad (2.14)$$

Hier beschreiben die Symbole ϵ_0 und μ_0 die dielektrische und magnetische Suszeptibilität des Vakuums, die Variablen ϵ_{ij} und μ_{ij} sind die dielektrische und magnetische Suszeptibilität des Materials als Tensor zweiter Stufe und α_{ij} beschreibt die Kopplungsstärke des ME-Effekts. Interessanterweise ist der lineare magnetoelektrische Effekt in seiner Stärke nach oben beschränkt [57]:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0 \mu_0 \epsilon_{ij} \mu_{ij}. \quad (2.15)$$

Materialien mit einem großen magnetoelektrischen Effekt sollten also große Werte für ϵ_{ij} und gleichzeitig auch für μ_{ij} besitzen. Im Regelfall bietet ein Ferroelektrikum eine große dielektrische Suszeptibilität und ein Ferromagnet eine große magnetische Suszeptibilität [48]. Für den ME-Effekt sind deshalb vor allem Verbindungen interessant, die gleichzeitig ferromagnetische und ferroelektrische Eigenschaften besitzen. Diese Stoffgruppe bilden die sogenannten *Multiferroika* [58, 59]. Es sei jedoch erwähnt, dass nicht jedes Multiferroikum auch gleichzeitig zur Klasse der magnetoelektrischen Materialien gehören muss (siehe Abb. 1 von Ref. [60]). Mittlerweile wurde die Definition für Multiferroika etwas angepasst, sodass auch Ferroelektrika mit ferro-, ferri- oder antiferromagnetischen Eigenschaften zu der multiferroischen Stoffklasse zählen [61–63].

Der multiferroische Charakter kann dabei in einem Material auf ganz unterschiedliche Arten entstehen (siehe Abb. 1 von Ref. [63]): Eine einfache Möglichkeit besteht z.B. darin, ein ferroelektrisches und ein ferromagnetisches Material (z.B. $\text{Tb}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_2$ und $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ oder LuFeO_3 und Lu_2FeO_4) zu einem Verbundstoff zu kombinieren [63, 64]. Dies ist besonders effektiv, wenn die beiden Materialien zu einem *Multilayer* gestapelt werden.

Auch bei den phasenreinen Materialien gibt es Vertreter, die zu der multiferroischen Stoffklasse zählen. Durch Symmetrieüberlegungen ergeben sich insgesamt 13 Punktgruppen [37, 48], bei denen die Voraussetzungen für die Koexistenz von elektrischer Polarisierung und magnetischen Momenten erfüllt ist. Hierbei handelt es sich allerdings nur um eine notwendige aber um keine hinreichende Bedingung, sodass sich innerhalb dieser Punktgruppen auch Materialien ohne multiferroische Eigenschaften befinden.

Speziell bei den Perowskiten wurde eine Vielzahl an Verbindungen erwartet, die gleichzeitig elektrische und magnetische Ordnungen besitzen: In ferroelektrischen Perowskiten wurde versucht, das unmagnetische $3d^0$ -Ion (*B*-Platz) durch ein magnetisches $3d^n$ -Ion ($n \neq 0$) zu ersetzen [37]. Es stellte sich jedoch schnell heraus, dass bei vielen ursprünglich ferroelektrischen Verbindungen das neue d^n -Ion ($n \neq 0$) die Auslenkung aus dem Oktaederzentrum verhindert und damit die elektrische Polarisierung bzw. die Ferroelektrizität unterdrückt [37]. Aus diesem Grund gibt es bei den Perowskiten im Verhältnis zur Gesamtzahl an ferroelektrischen oder ferromagnetischen Verbindungen nur wenige Vertreter mit multiferroischen Eigenschaften.

Eine elegante Möglichkeit die d^n -Problematik zu umgehen, bietet der in Abschnitt 2.3 bereits vorgestellte lone-pair-Mechanismus: Stammt die Ferroelektrizität von den stereochemischen *s*-Elektronen der *A*-Ionen und die magnetischen Momente von den *B*-Ionen (d^n -Konfiguration mit $n \neq 0$), so kann sich trotz des d^n -Problems ein

Multiferroikum bilden. Als typische Vertreter dieser Gruppe sind gewisse Bismutverbindungen, wie z.B. BiFeO_3 und BiMnO_3 zu nennen, aber auch bleihaltige Perowskitverbindungen (PbXO_3) gehören hierzu [65]. Materialien, bei denen die magnetische und elektrische Ordnung jeweils aus unterschiedlichen Quellen stammt, werden auch Multiferroika vom *Typ I* genannt [66]. Bei diesem Typ ist die Ferroelektrizität im Regelfall recht hoch, der ME-Effekt meist sehr klein und die Néel-Temperatur höher als die Curie-Temperatur.

Daneben existieren auch noch die Multiferroika vom *Typ II*, bei denen sich die Ferroelektrizität erst aufgrund der magnetischen Ordnung ausbildet [67]. Als typischen Vertreter sei hier TbMnO_3 [66] aus der Perowskitfamilie zu nennen, das für dessen *gigantischen magnetoelektrischen Effekt* [68] bekannt ist. Die Typ II-Materialien besitzen meist große elektromagnetische Kopplungsparameter α_{ij} , die Ferroelektrizität ist meist kleiner als bei den Typ-I-Multiferroika und die Curie-Temperatur ist höher als die Néel-Temperatur [38].

Wie bereits erwähnt, gibt es bei den multiferroischen Materialien unterschiedliche Mechanismen, um die Koexistenz der elektrischen und magnetischen Ordnung zu ermöglichen. Entsprechend gibt es auch mehrere Möglichkeiten wie die Kopplung der Magnetisierung mit den elektrischen Dipolen zustande kommt [69]. Die (inverse) *Dzyaloshinskii-Moriya-Wechselwirkung* (DM-Wechselwirkung) [70] kann dabei als eine der bekanntesten Kopplungsmechanismen angesehen werden [71]. Sie tritt oft neben dem Superaustausch auf, wenn die drei Ionen ($M-O-M$) von einer exakt kollinearen Anordnung abweichen (im Regelfall wird dabei das Sauerstoffion als ausgelenkt betrachtet [38, 72]) und führt normalerweise zu einem zusätzlichen, schwachen Ferromagnetismus (die Spins sind dadurch leicht verkippt und ebenfalls nicht mehr perfekt kollinear ausgerichtet) [39]. Der Dzyaloshinskii-Moriya-Hamiltonoperator H_{DM} besitzt folgende Form [38]:

$$H_{\text{DM}} = \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j). \quad (2.16)$$

\mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j beschreiben zwei benachbarte Spins und \mathbf{D}_{ij} ist der Dzyaloshinskii-Moriya-Austauschterm, der in erster Näherung proportional zur Auslenkung des Sauerstoffions ist.

Beim inversen DM-Effekt hat eine Veränderung von spiralförmig angeordneten magnetischen Momenten eine Auslenkung der Sauerstoffatome zur Folge und führt damit zu einer elektrischen Polarisation \mathbf{P} . Diese hängt ebenfalls von den Spinausrichtungen \mathbf{S}_i und \mathbf{S}_j , sowie vom *Präzessionsvektor* \mathbf{e}_{ij} ab, der vom Spin \mathbf{S}_i zum nächsten Spin \mathbf{S}_j zeigt [73]:

$$\mathbf{P} \propto \mathbf{e}_{ij} \times \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j. \quad (2.17)$$

2.5 Materialeigenschaften von Bismutferrit

In diesem Unterkapitel soll das zu untersuchende Material, Bismutferrit BiFeO_3 (BFO), vorgestellt werden. Bei Raumtemperatur befindet sich BFO in einer stark

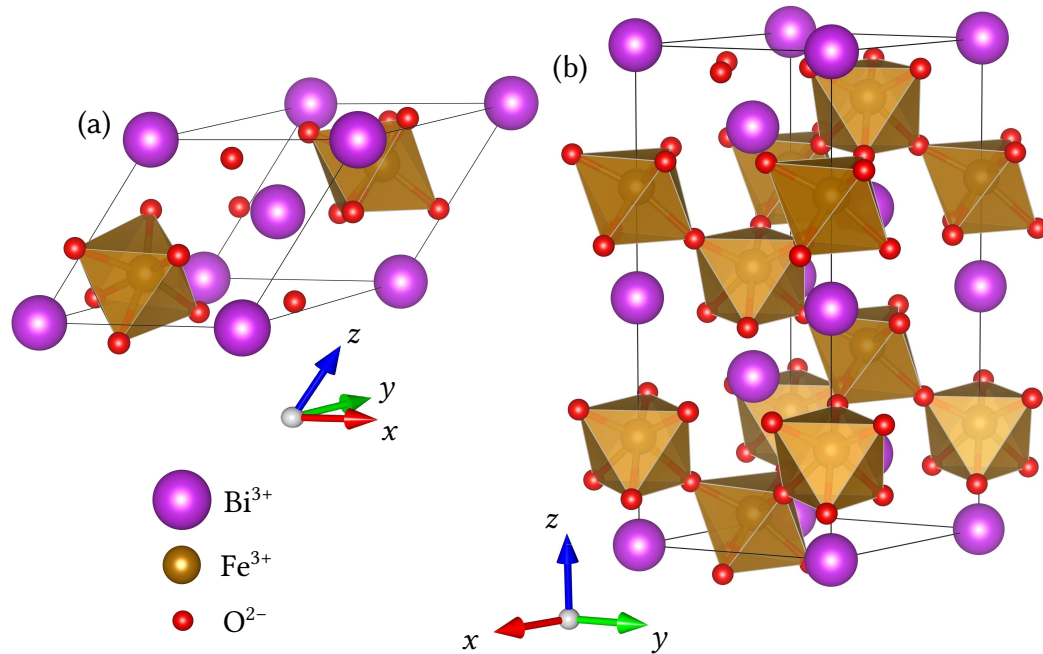


Abbildung 2.11: Kristallstruktur von BiFeO_3 in der (a) rhomboedrischen und (b) hexagonalen Darstellung.

verzernten, rhomboedrischen Perowskitstruktur ($t \approx 0,96$ [74]) mit der Raumgruppe $R3c$ (Nummer: 161) [75]. In Abb. 2.11 ist die entsprechende Einheitszelle sowohl in der rhomboedrischen als auch in der hexagonalen Darstellung abgebildet. Röntgendiffraktometriemessungen [76] identifizierten die Gitterparameter zu $a_{\text{rh}} = 5,6343 \text{ \AA}$ und $\alpha_{\text{rh}} = 59,348^\circ$, bzw. in der hexagonalen Darstellung zu $a_{\text{hex}} = 5,57874 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = 13,8688 \text{ \AA}$.

Für einen etwas anschaulicheren Überblick soll kurz die entsprechende pseudokubische Einheitszelle von BiFeO_3 mit der idealen Perowskitstruktur verglichen werden [76]: Die Bi-Ionen sind bei BFO anstelle eines Würfels in einer rhomboedrischen Struktur angeordnet [Auslenkung der Bi-Ionen um $0,54 \text{ \AA}$ in die $(111)_{\text{pc}}$ -Richtung] und der leicht verzernte Sauerstoffoktaeder ist $\pm 13,8^\circ$ um alle drei in Abb. 2.2 gezeigten Rotationsachsen gedreht, was zur $a^- a^- a^-$ Darstellung [77] in der Glazer-Notation führt. Auch das Eisenion hält sich nicht mehr im Zentrum des Sauerstoffoktaeders auf, sondern befindet sich ca. $0,134 \text{ \AA}$ aus der Mitte entfernt [ausgelenkt in die $(111)_{\text{pc}}$ -Richtung]. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen [78] konnten dabei die experimentell gefundenen Werte gut nachbilden.

Aus elektronischer Sicht handelt es sich bei BFO um einen Halbleiter [79] mit einer experimentell gefundenen Bandlücke E_{gap} von $2,5 \text{ eV}$ bis $2,75 \text{ eV}$ [80–84]. Mithilfe von theoretischen Berechnungen (*screened exchange methode*) konnte die Bandstruktur von BFO simuliert werden (siehe Abb. 2 von Ref. [85]). Dabei wurde eine Bandlücke von $E_{\text{gap}} = 2,8 \text{ eV}$ [85] vorhergesagt, was gut zu den experimentellen Ergebnissen passt. Die Bandlücke kann dabei als indirekt identifiziert werden (was bereits auch experimentell bestätigt wurde [86]), wobei ein direkter Bandübergang allerdings nur $0,05 \text{ eV}$ höher liegt [87]. Abbildung 2.12 stellt dabei schematisch die Bandstruktur von BFO um die Bandlücke dar: Das Valenzband (VB) besteht aus Sauerstoff 2p-

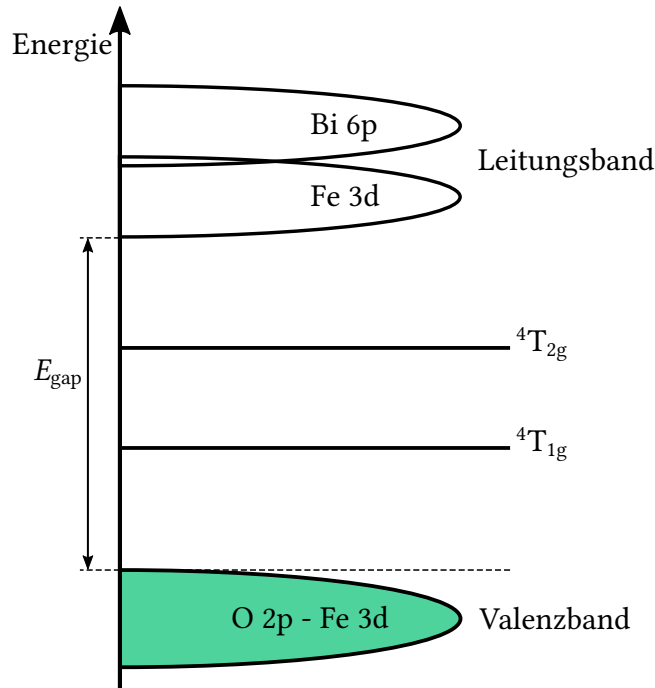


Abbildung 2.12: Bandstruktur von BFO im Bereich der Bandlücke mit den zwei (eigentlich verbotenen) Kristallfeldanregungen ${}^4T_{1g}$ und ${}^4T_{2g}$. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [84].

und Eisen 3d-Elektronen und das Leitungsband (LB) besitzt freie Eisen 3d- und Bismut 6p-Orbitale [88, 89]. Aus spektroskopischer Sicht befinden sich bei ungefähr 1,41 eV und 1,90 eV oberhalb des VB noch die zwei (eigentlich verbotenen) lokalen d-d-Kristallfeldanregungen (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ und ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) [82].

Wie schon weiter oben kurz erwähnt, handelt es sich bei BiFeO_3 um ein multiferroisches Material mit ferroelektrischen und antiferromagnetischen Eigenschaften. Die Ferroelektrizität entlang der $[001]_{\text{hex}}$ -Richtung stammt dabei aus dem lone-pair-Mechanismus, der eine Auslenkung der Bi-Ionen zur Folge hat (die Auslenkung der Bi-Ionen ist ca. vier mal so groß wie die der Fe-Ionen). Die Ferroelektrizität in BFO sollte theoretischen Berechnungen nach ca. $90 \mu\text{C cm}^{-2}$ [74, 78] betragen, was auch experimentell schon bestätigt wurde [9, 90, 91]. Die magnetischen Eigenschaften stammen hingegen aus den fünf ungepaarten d-Elektronen (high-spin Zustand) der Fe-Ionen mit $\mu \approx 4 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ [92, 93]. Die Anordnung der magnetischen Momente befinden sich dabei aufgrund des weiter oben beschriebenen Superaustauschs in einer antiferromagnetischen Ausrichtung [G-Typ, siehe Abb. 2.9(d)]. Der damit verbundene Superaustauschwinkel $\angle(\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe})$ beträgt bei BFO wegen des verzerrten Gitters ca. $154,1^\circ$ [76]. Aufgrund der DM-Wechselwirkung bildet sich eine spiralförmige Anordnung der magnetischen Momente entlang der $[110]_{\text{hex}}$ -Richtung mit einer Periode von ca. 620 Å aus [Rotationsebene der magn. Momente: $(\bar{1}10)_{\text{hex}}$] [94–96]. Auch der damit verbundene schwache Ferromagnetismus, der durch die DM-Austauschwechselwirkung auftritt, wurde bereits nachgewiesen ($\mu = 0,06 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$) [97]. Kürzlich veröffentlichte theoretische Berechnungen [98, 99] stimmen dabei gut mit den experimentell gefunden magnetischen Eigenschaften von BiFeO_3 überein.

BFO ist somit eines der wenigen Materialien, das bereits bei Raumtemperatur magnetische und ferroelektrische Ordnungen besitzt und gleichzeitig auch den ME-Effekt zeigt [93, 100]. Erst oberhalb der Néel-Temperatur $T_N = 640$ K [101] verliert BiFeO_3 seine magnetische Ordnung und bei Temperaturen höher als $T_C = 1100$ K [102] geht BFO in eine paraelektrische Phase über. Der ferroelektrische Übergang ist dabei von einem strukturellen Phasenübergang begleitet, wobei die Hochtemperaturphase der orthorhombischen GdFeO_3 -Struktur mit der Raumgruppe $Pbnm$ (Nummer: 62) entspricht. Allerdings startet bei diesen Temperaturen bereits der Zersetzungsprozess und die ursprüngliche BiFeO_3 -Phase wandelt sich nach und nach in $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ um [102].

Unterhalb von Raumtemperatur sind bei BFO keine strukturellen Phasenübergänge bekannt [113]. Es wird jedoch kontrovers diskutiert, ob bei tiefen Temperaturen magnetische Übergänge auftreten. So gibt es Studien, die in der magnetischen Suszeptibilität keinerlei Anomalien finden [94, 114], aber auch einige Artikel, die über Spinreorientierungen und Spinglas-Eigenschaften von BFO berichten [115–117]. Die Anzahl der gefundenen magnetischen Übergänge und auch die Übergangstemperaturen variieren dabei. Lediglich bei ca. 200 K und 140 K stimmen die Temperaturen der Anomalien überein.

Auch unter Druck ist das Verhalten von BFO immer noch nicht abschließend geklärt (siehe Abb. 2.13). Es gilt zwar als gesichert, dass BiFeO_3 unterhalb von 5 GPa mindestens einen strukturellen Phasenübergang zeigt, jedoch unterscheidet sich der Wert

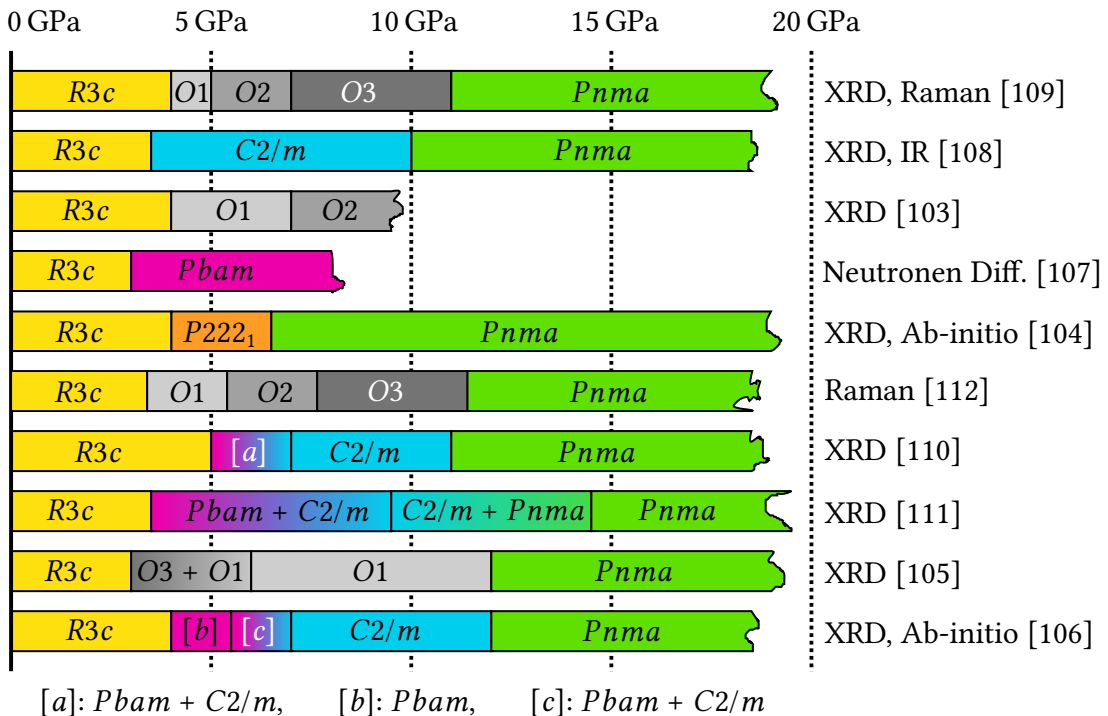


Abbildung 2.13: Schematische Zusammenfassung der gefundenen Hochdruck-Phasen von BFO mit den entsprechenden Raumgruppen. Die Feldbezeichnungen $[a]$, $[b]$ und $[c]$ sind als Platzhalter für die weiter unten angegebenen Raumgruppen anzusehen. Ox ($x = 1, 2, 3$) soll dabei auf eine nicht näher definierte orthorhombische Phase hindeuten.

des kritischen Drucks und auch die gefundenen Strukturen weichen teilweise stark voneinander ab: Die erste Hochdruckphase oberhalb der $R3c$ -Struktur konnte bis jetzt mit einer orthorhombischen [103–105, 107, 109, 112], monoklinen [108, 111, 118] und auch mit einer Mischung [105, 106, 110] von verschiedenen Phasen beschrieben werden. Die von Guennou *et al.* [109] und Buhot *et al.* [112] vorgeschlagenen orthorhombischen Raumgruppen $Ima2$ (Nummer: 46), $I2cm$ (Nummer: 46), $I2cb$ (Nummer: 45) und $Pna2_1$ (Nummer: 33) würden eine ferroelektrische Ordnung besitzen [119] und die $Pbam$ -Raumgruppe (Nummer: 55) hätte eine anti-polare Symmetrie zur Folge [107]. Die anderen vorgeschlagenen Phasen besitzen eine nicht-polare Symmetrie.

Bei noch höheren Drücken (ca. 10 – 12 GPa) tritt hingegen ein als sicher geltender Phasenübergang auf: Alle Studien sind sich einig, dass diese Hochdruckphase zur makroskopisch unpolaren $Pnma$ -Raumgruppe (Nummer: 62) gehört [105, 106, 108, 109]. Oberhalb von ca. 45 GPa–48 GPa [106, 120] zeigt BFO den bereits auch schon theoretisch [121] beschriebenen Isolator-zu-Metall-Übergang.

3 Der Photostruktionseffekt

Bei der *Photostruktion* (PS) ändert ein Material seine lateralen Abmessungen während es elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt ist. Die Bestrahlung mittels elektromagnetischer Wellen führt jedoch zu keiner Temperaturerhöhung der Probe, was für eine Längenänderung verantwortlich gemacht werden könnte. Stattdessen handelt es sich bei der Photostruktion um einen rein elektronischen Effekt [15]. Wird die Bestrahlung mit der elektromagnetischen Strahlung wieder ausgeschaltet, so geht das Material in seine ursprüngliche Form zurück. Bei Ferroelektrika wurde der PS-Effekt erstmalig in den 1960er Jahren entdeckt [122] und rührt bei dieser Materialklasse für gewöhnlich aus einer Kombination des *anormalen photovoltaischen Effekts* (APV-Effekt) und des inversen piezoelektrischen Effekts her [15].

Im Folgenden soll kurz der anormale photovoltaische Effekt vorgestellt werden: Bei diesem Effekt handelt es sich um das Phänomen, dass sich in einem (homogenen) Kristall eine elektrische Spannung durch die Illumination mit elektromagnetischen Wellen ausbildet. Dieser Effekt tritt allerdings nur in nicht-zentrosymmetrischen Kristallen auf, also z.B. bei ferro- und piezoelektrischen Materialien [123]. Der dahinterliegende Mechanismus sieht wie folgt aus: Die Illumination regt Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband an, wo die Elektronen meist einen (leichten) Energieüberschuss besitzen. Diese Elektronen werden *non-thermalized electrons* genannt. Durch das elektrische Feld des Ferroelektrikums verhält sich die Impulsverteilung der angeregten Elektronen asymmetrisch, weshalb sie sich hauptsächlich in Richtung der elektrischen Polarisierung bewegen [124, 125]. Sie können dabei eine Strecke von mehreren Ångström zurücklegen und geben währenddessen ihre Überschussenergie an das Gitter ab [126]. Haben sie ihre Überschussenergie komplett abgegeben, dann befinden sie sich am Boden des Leitungsbandes und werden *thermalized electrons* genannt [124]. Der Stromfluss kommt dabei hauptsächlich durch die noch nicht vollständig thermalisierten Elektronen zustande, da diese eine deutlich größere Beweglichkeit als die bereits thermalisierten Elektronen besitzen. Vom Boden des Leitungsbandes fallen die thermalisierten Elektronen dann schlussendlich wieder in das Valenzband ab. Im Gegensatz zum gewöhnlichen photovoltaischen Effekt, wie er z.B. in Solarzellen zu finden ist, wird beim APV-Effekt kein *pn*-Übergang oder eine andere Inhomogenität benötigt [127].

Die photoinduzierte Spannung U_{ph} kann makroskopisch über folgende Formel dargestellt werden:

$$U_{\text{ph}} = \frac{j_{\text{ph}}}{\sigma_{\text{d}} + \sigma_{\text{ph}}} l, \quad (3.1)$$

mit l als Abstand zwischen den Elektroden (l wird dabei in Richtung der spontanen

Polarisation gemessen). Die beiden Größen σ_d und σ_{ph} stellen die elektrische Leitfähigkeit im Dunkeln (d) und unter Illumination mit elektromagnetischer Strahlung (ph) dar. Die photovoltaische Stromdichte j_{ph} ist nach Glass *et al.* [128] folgendermaßen gegeben:

$$j_{ph} = k\alpha I. \quad (3.2)$$

Dabei beschreibt k den photovoltaischen Koeffizienten des Materials, α ist der Absorptionskoeffizient und I stellt die eingestrahlte Intensität der elektromagnetischen Welle dar. Interessanterweise hängt weder die Photospannung, noch die photovoltaische Stromdichte von der Bandlücke des Materials ab [siehe Gleichungen (3.1) und (3.2)]. Deshalb lassen sich über den APV-Effekt auch Spannungen erzeugen, die deutlich größer sind als die entsprechende Bandlücke des Materials [124]. Weitere Merkmale des APV-Effekts sind z.B. dass der photoinduzierte Strom nur in Richtung der spontanen Polarisation nachweisbar ist. Er hängt auch sehr stark von der Polarisation der eingestrahnten elektromagnetischen Wellen ab und die Effektivität der Umwandlung von Strahlung in elektrische Energie ist im Allgemeinen eher niedrig [124], konnte mittlerweile aber schon auf ca. 20 % gesteigert werden [129]. Auch die Wellenlänge der eingestrahnten elektromagnetischen Wellen [130], sowie die Dicke des Ferroelektrikums [125, 131] wirken sich auf den photoinduzierten Strom aus.

Die photoinduzierte Spannung verändert jedoch auch das interne elektrische Feld des ferroelektrischen Materials [132]: Die elektrischen Ladungen sammeln sich an der Oberfläche des Kristalls und *screenen* dabei das E-Feld des Ferroelektrikums. Aufgrund des inversen piezoelektrischen Effekts führt dies zu einer Änderung der lateralen Abmessungen des Kristalls. Die relativen Längenänderungen von photostriktiven Materialien befinden sich für gewöhnlich im Bereich von ca. 10^{-2} % bis 10^{-4} % [14, 122, 129, 133, 134]. In $\text{SrCoO}_{2.5}$ wurde kürzlich aber sogar von einer photoinduzierten Längenänderung von $\frac{\Delta c}{c} > 1$ % berichtet [135]. Die photoinduzierte Deformation S kann für gewöhnlich über folgende Formel berechnet werden [136]:

$$S = d_{33}E_{ph} \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{RC}\right) \right]. \quad (3.3)$$

Dabei stellt d_{33} das beteiligte piezoelektrische Modul dar, E_{ph} ist das photoinduzierte elektrische Feld, t beschreibt die Zeit, R ist der elektrische Widerstand und C die Kapazität. Für eine möglichst große photoinduzierte Längenänderung sollte nach dieser Formel das Material große piezoelektrische Module und große photoinduzierte elektrische Felder besitzen. Die Reaktionszeit hängt vom elektrischen Widerstand R und der Kapazität C ab.

Gleichung (3.3) geht davon aus, dass die piezoelektrischen Module des Materials nicht von der Illumination mit elektromagnetischen Wellen abhängen. Dies ist jedoch nicht für alle ferroelektrischen Materialien der Fall. Mithilfe der Landau-Theorie und der freien Enegie F kann die Bestrahlungsabhängigkeit der piezoelektrischen Module hergeleitet werden [15, 137]. Diese ist dabei mit der photoinduzierten Änderung der elektrischen Polarisation verknüpft und hängt auch von der Anzahl der photogenerierten Ladungen ab.

Auch theoretische Arbeiten haben sich bereits mit dem Photostriktionseffekt von ferroelektrischen Perowskiten (PbTiO_3 , BaTiO_3 und BiFeO_3) beschäftigt [138–140]. Auf Grundlage von Dichtefunktionaltheorie-Kalkulationen wurde die Längenänderung durch die elektromagnetische Bestrahlung der Kristalle simuliert. Beim Vergleich mit experimentellen Ergebnissen [14, 141, 142] treten allerdings einige Unstimmigkeiten auf: Zwar ist die berechnete photoinduzierte Längenänderung in der richtigen Größenordnung, allerdings stimmen dessen Vorzeichen nicht immer überein (Ausdehnung vs. Kontraktion). Die theoretischen Kalkulationen konnten aber bestätigen, dass der piezoelektrische Effekt für die Längenänderung der Kristalle verantwortlich ist. Die piezoelektrischen Module von BFO sind gegenüber PbTiO_3 und BaTiO_3 deutlich kleiner (siehe Tabelle 1 von Ref. [143]), weshalb auch die photoinduzierte Längenänderung von BFO geringer ist als bei den beiden anderen genannten Materialien. Durch geeignete Dotierungen, wie z.B. mittels Tb [144], La [145] oder Sm/Ti [146] können die piezoelektrischen Module von BFO jedoch vergrößert werden.

Bei klassischen Ferroelektrika [z.B. $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$] befindet sich die Reaktionszeit des Photostriktionseffekts im Bereich von ca. 10 s [15]. Dünne BFO-Filme (Dicke: 35 nm) zeigen hingegen Reaktionszeiten im Subpikosekundenbereich [16]. Diese quasi instantane strukturelle Änderung ist allerdings im Widerspruch zum bereits vorgestellten APV-Effekt: Die photoinduzierten Ladungsträger benötigen eine endliche Zeit um durch den Kristall an die Probenoberfläche zu gelangen [16, 147]. Bei einer Probendicke von 35 nm würde sich die Reaktionszeit auf ca. 5 ps belaufen [16]. Somit kann der Photostriktionseffekt in BFO nicht über den APV-Effekt zustande kommen und es muss ein anderer Mechanismus in BFO existieren.

Mithilfe von optischer Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich in dünnen BFO-Filmen ein zusätzliches Absorptions-Feature unterhalb der Bandlücke ausbildet, wenn die Proben mit UV-Licht bestrahlt werden [148, 149]. Das zusätzliche Absorptions-Feature wurde später als ein sogenanntes *charge transfer vibronic exciton* [150, 151] (O 2p nach Fe 3d) interpretiert. Auch Photolumineszenz- [126] und Photoleitfähigkeitsmessungen [152] konnten Hinweise auf elektronische Zustände in der Bandlücke von BFO finden. Li *et al.* [17, 153] untersuchten das photoinduzierte Absorptions-Feature mittels pump-probe-Messungen und bestätigten die Annahme, dass es sich bei diesem Feature um einen exzitonischen Zustand handeln könnte: Das Abklingverhalten des photoinduzierten Features kann über eine exzitonische Diffusionsgleichung [154] beschrieben werden. Dadurch wird ausgeschlossen, dass es sich bei dem photoinduzierten Feature um einen lokalen *trap*-Zustand handelt, wie z.B. von Ref. [149] vorgeschlagen. Außerdem konnten Li *et al.* [17, 153] zeigen, dass sich dünne BFO-Filme während der Illumination mit elektromagnetischer Strahlung wie Kondensatoren verhalten: Nur an den Probenoberflächen befinden sich elektrische Ladungsträger und das Innere des Films ist elektrisch neutral geladen. Dies verstärkt die Idee, dass sich ladungsneutrale Exzitonen in BFO ausbilden, wenn BiFeO_3 elektromagnetischer Strahlung ausgesetzt wird.

Li *et al.* [17, 153] schlugen daraufhin folgendes Modell vor, um die photoinduzierte Längenänderung in BFO zu beschreiben: Durch die Illumination mit elektromagnetischer Strahlung werden die Ladungsträger in BiFeO_3 nicht sofort getrennt (was eigentlich durch den APV-Effekt geschehen sollte), sondern es bilden sich Exzitonen

aus (womöglich handelt es sich hierbei um sogenannte *self-trapped charge transfer excitons* [155]). Diese diffundieren an die Probenoberfläche, wo sie über lokale Bandkrümmungen oder Defekte schließlich dissoziieren. Die freien Ladungsträger an der Probenoberfläche screenen dann die elektrische Polarisation von BFO und der inverse piezoelektrische Effekt führt anschließend zu einer Längenänderung des Kristalls. Die schnelle Reaktionszeit von BFO lässt sich anhand dieses Modells folgendermaßen erklären: Die Exzitonen, die sich beim Anschalten der Bestrahlung an der Probenoberfläche oder etwas darunter bilden, können sofort dissoziieren. Aufgrund der Ladungsneutralität der Exzitonen ist dessen Diffusionsdynamik aber nicht von der elektrischen Polarisation des Kristalls abhängig. Somit kommt eine instantane Längenänderung des Kristalls zustande.

Burkert *et al.* [18] fanden im Jahre 2016 mittels breitbandiger IR- und optischer Spektroskopie sogar insgesamt drei photoinduzierte Absorptions-Features in BFO. Die Positionen der drei Features betragen 9805 cm^{-1} ($\approx 1,22 \text{ eV}$), $13\,372 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66 \text{ eV}$) und $17\,281 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,14 \text{ eV}$). Damit befinden sie sich alle klar unterhalb der Bandlücke E_{gap} und wurden dabei ebenfalls als Exzitonen interpretiert. Jedoch kann die allgemeine Exzitonengleichung [156]:

$$E_n = E_{\text{gap}} - \frac{R_X}{n^2}, \quad (3.4)$$

die Feature-Positionen nicht hinreichend beschreiben [R_X stellt die exzitonische Rydbergenergie dar und n beschreibt die exzitonische Quantenzahl ($n = 1, 2, 3, \dots$)].

Die vorliegende Arbeit versucht über die Variation von externen Parametern noch mehr Informationen über die drei photoinduzierten Absorptions-Features in BFO zu gewinnen. Dadurch soll der dahinterliegende Mechanismus des Photostriktionseffekts in BFO besser verstanden werden.

4 IR- und optische Spektroskopie

4.1 Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit optischen Materialien

Elektromagnetische Wellen zeigen eine Vielzahl an unterschiedlichsten Wechselwirkungsmöglichkeiten mit optischen Medien. So kann die elektromagnetische Strahlung in bestimmten Materialien z.B. elektrische Dipole, magnetische Momente oder auch elektrische Ströme erzeugen. Die einfallenden elektromagnetischen Wellen können von einem Material (teilweise) reflektiert oder absorbiert werden. Außerdem kann die Strahlung auch bestimmte optische Materialien passieren. Im Folgenden sollen die für diese Arbeit relevanten Wechselwirkungsmechanismen von elektromagnetischer Strahlung und optischen Materialien genauer erläutert werden.

4.1.1 Allgemeine makroskopische Zusammenhänge

Die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie geschieht allgemein über die Maxwellgleichungen [157]:

$$\nabla \cdot \epsilon \mathbf{E} = \varrho, \quad (4.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (4.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \epsilon \mu \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mathbf{j}. \quad (4.4)$$

Dabei stellt ϱ die freie Ladungsdichte dar, \mathbf{j} ist die induzierte Stromdichte, \mathbf{E} beschreibt die elektrische Feldstärke der elektromagnetischen Welle und \mathbf{B} ist dessen magnetische Flussdichte. Die materialabhängige magnetische Permeabilität μ beschreibt die magnetische Leitfähigkeit von Materie. Sie ist für unmagnetische Materialien gleich eins. Die dielektrische Funktion ϵ ist ebenfalls eine materialspezifische Größe und gibt die elektrische Felddurchlässigkeit des entsprechenden Materials an.

Ausgehend von den Maxwellgleichungen kann die zugehörige Wellengleichung abgeleitet werden [158]. Dadurch ergibt sich, dass die dielektrische Funktion als eine komplexe Größe aufgefasst werden kann. Diese besitzt sowohl einen Real- als auch einen Imaginärteil:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2. \quad (4.5)$$

Der Realteil beschreibt dabei die Amplitudenänderung der elektromagnetischen Welle innerhalb des optischen Mediums und der Imaginärteil kann als dessen Phasenverschiebung interpretiert werden. Ausgehend von der dielektrischen Funktion kann eine Vielzahl an optischen Konstanten abgeleitet werden. Hierbei sei an erster Stelle die optische Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ erwähnt, die häufig bei der Auswertung und Interpretation von optischen Spektren in Betracht gezogen wird. Sie stellt eine Verallgemeinerung des Ohmschen Gesetzes dar und ist ebenfalls eine komplexe Größe [156]:

$$\tilde{\sigma} = \sigma_1 + i\sigma_2. \quad (4.6)$$

Sie hängt folgendermaßen mit der dielektrischen Funktion zusammen:

$$\tilde{\sigma} = (1 - \tilde{\epsilon}) \frac{i\omega}{4\pi}. \quad (4.7)$$

Die einzelnen Komponenten sind dabei:

$$\sigma_1 = \frac{\epsilon_2 \omega}{4\pi}, \quad (4.8)$$

$$\sigma_2 = (1 - \epsilon_1) \frac{\omega}{4\pi}. \quad (4.9)$$

Die Größe ω beschreibt die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle. Des Weiteren kann auch der Brechungsindex \tilde{n} eingeführt werden. Dieser stellt sich durch die Beziehung:

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}, \quad (4.10)$$

ebenfalls als komplexwertig heraus:

$$\tilde{n} = n + ik. \quad (4.11)$$

Der Realteil n entspricht dabei dem gewöhnlichen Brechungsindex nach Snellius. Dieser beschreibt wie stark eine elektromagnetische Welle beim Übergang in ein anderes Medium gebrochen wird. Der Imaginärteil k ist der sogenannte *Extinktionskoeffizient* und gibt die Dämpfung der elektromagnetischen Welle innerhalb des Mediums an. In der Praxis wird häufig mit der Intensität I ($I \propto |\mathbf{E}|^2$) von elektromagnetischen Wellen gearbeitet. Im Medium nimmt diese dabei exponentiell mit der Dicke z des Materials ab. Die Intensität der elektromagnetischen Welle ist mit dem Extinktionskoeffizienten folgendermaßen verknüpft:

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{2k\omega}{c} z\right). \quad (4.12)$$

Hierbei stellt c die Ausbreitungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle innerhalb des Mediums dar. Durch Substitution ergibt sich der Absorptionskoeffizient α mit:

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}. \quad (4.13)$$

Der Absorptionskoeffizient α darf allerdings nicht mit der optischen Dichte A des Mediums verwechselt werden:

$$A = -\log_{10} \left[\frac{I(z)}{I_0} \right]. \quad (4.14)$$

Diese beschreibt die dekadische Abnahme der Intensität der elektromagnetischen Welle innerhalb des optischen Mediums und ist von der Dicke z des Materials abhängig.

Die Reflektivität R eines in Vakuum befindlichen optischen Materials kann dabei als Funktion des komplexen Brechungsindex aufgefasst werden [156]:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \left| \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} \right|^2. \quad (4.15)$$

Die Reflektivität R entspricht damit dem Betragsquadrat des Reflexionsfaktors r mit:

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1}. \quad (4.16)$$

Über die Beziehung

$$r = |r| \exp(i\theta), \quad (4.17)$$

mit θ als dessen Phasenänderung kann der Reflexionsfaktor auch folgendermaßen angegeben werden:

$$\ln r = \ln |r| + i\theta. \quad (4.18)$$

In der Optik hat sich vor allem die eben genannte Reflektivität R als eine sehr einfach zu bestimmende Größe herausgestellt. Dafür wird die vom Medium reflektierte Intensität der elektromagnetischen Strahlung I_R gemessen und auf die ursprünglich von der Quelle ausgesendeten Intensität I_0 normiert:

$$R = \frac{I_R}{I_0}. \quad (4.19)$$

Der Transmissionsgrad T gibt hingegen die Strahlungsdurchlässigkeit eines optischen Mediums an und kann experimentell ebenso einfach wie die Reflektivität R bestimmt werden: Die vom Medium (mit der Dicke z) transmittierte Strahlungsintensität $I(z)$ wird ebenfalls durch die initial von der Strahlungsquelle ausgestrahlte Intensität I_0 dividiert:

$$T(z) = \frac{I(z)}{I_0}. \quad (4.20)$$

Allerdings geht bei der intensitätsabhängigen Bestimmung von R und T die Information über die Phase θ verloren. Da Real- und Imaginärteil einer optischen Konstante nicht unabhängig voneinander sind, kann die fehlende Komponente aber noch nachträglich mithilfe der *Kramers-Kronig-Relationen* berechnet werden. Für

die zum Reflektionsfaktor r gehörende Phasenänderung gilt zum Beispiel [157, 158]:

$$\theta(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\ln |r(\omega')|}{\omega' - \omega} d\omega' = -\frac{2\omega}{\pi} \mathcal{P} \int_0^{+\infty} \frac{\ln |r(\omega')|}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4.21)$$

wobei \mathcal{P} das Hauptwertintegral nach Cauchy darstellt. Ausgehend von der Reflektivität R und der so berechneten Phasenänderung θ können nun alle anderen optischen Konstanten bestimmt werden.

Allgemein kann von jeder optischen Konstante \tilde{f} mit $\tilde{f} = f_1 + if_2$ der Realteil aus dem zugehörigen Imaginärteil und umgekehrt berechnet werden [159, 160]:

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (4.22)$$

$$f_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'. \quad (4.23)$$

4.1.2 Lorentz-Modell

Das vorhergehende Kapitel beschäftigte sich mit der makroskopischen Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen und optischen Materialien. Im Folgenden soll nun die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie auf mikroskopischer Ebene beleuchtet werden. Da in dieser Arbeit nur mit nicht-metallischen Proben gearbeitet wird, ist die Einführung des *Lorentz-Modells* ausreichend. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die Elektronen über Federn an dessen Nuklide gekoppelt sind. Werden die Elektronen etwas aus dem Gleichgewichtszustand ausgelenkt, so kommt es aufgrund der Federrückstellkraft K_r zu einer Oszillation des Systems. Das negativ geladene Elektron und das positiv geladene Nukleon stellen damit einen oszillierenden elektrischen Dipol dar. Der Dipoloszillator kann mit dem elektrischen (AC-)Feld E von einer elektromagnetischen Welle wechselwirken [156]:

$$\frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + \omega_0^2 \mathbf{r} = -\frac{q}{m_e} \mathbf{E}(t). \quad (4.24)$$

Dabei beschreibt \mathbf{r} die Auslenkung des Elektrons aus dem Gleichgewichtszustand, m_e ist die Elektronenmasse, γ stellt die Dämpfung des Dipolsystems dar, ω_0 ist die Resonanzfrequenz des Dipoloszillators und e die Elementarladung. Wird noch das materialabhängige elektrische Verschiebefeld \mathbf{D} eingeführt:

$$\mathbf{D} = \tilde{\epsilon} \mathbf{E}, \quad (4.25)$$

so kann die Bewegungsgleichung des Dipols gelöst werden. Anhand dieser Lösung kann ein mikroskopisches Modell der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz ω der elektromagnetischen Welle abgeleitet werden

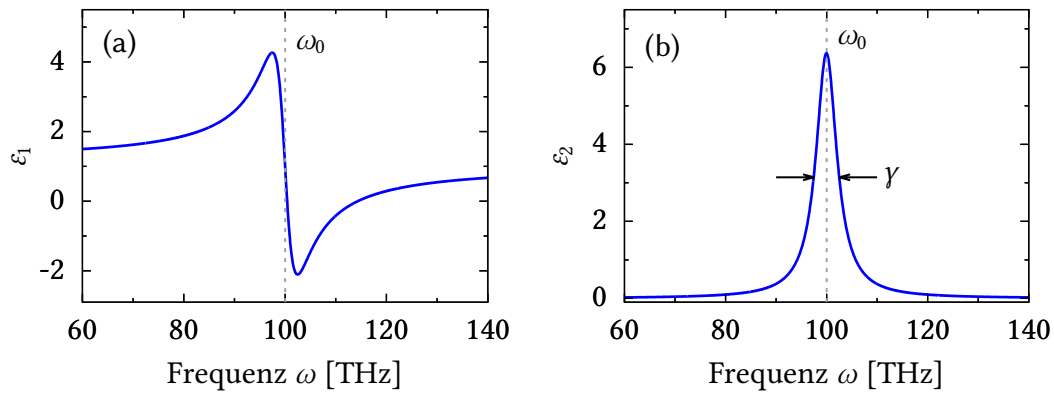


Abbildung 4.1: Simulation der komplexwertigen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}$ eines Dipoloszillators. Dabei stellt die Graphik (a) den Realteil und (b) den imaginären Anteil dar. Die Simulation wurde mit folgenden Parametern berechnet: $\omega_0 = 100$ THz, $\gamma = 5$ THz und $N = 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

[156]:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)}, \quad (4.26)$$

mit N als Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen. Die so mikroskopisch modellierte dielektrische Funktion besitzt, wie auch bei der makroskopischen Betrachtungsweise, einen Real- und einen Imaginärteil. Die beide Anteile der komplexwertigen dielektrischen Funktion sind als Simulation in Abb. 4.1(a)-(b) dargestellt. Die Resonanzfrequenz ω_0 des Dipoloszillators stimmt dabei mit der Peakposition des Imaginärteils der dielektrischen Konstante überein. Beim Realteil der dielektrischen Funktion ist dies nicht der Fall.

In der IR- und optischen Spektroskopie hat sich die Analyse des Realteils der optischen Leitfähigkeit als zweckmäßig herausgestellt. Auch hier stimmt die Position des Anregungsmaximums mit ω_0 überein (siehe Abb. 4.2). Der Realteil der optischen Leitfähigkeit ist über Gleichung (4.8) mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion verbunden und besitzt folgenden Ausdruck [157]:

$$\sigma_1 = \frac{Ne^2}{4\pi\epsilon_0 m_e} \frac{\gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (4.27)$$

Optische Materialien zeigen jedoch meist mehrere Anregungsfrequenzen, da die Atome im Regelfall auch mehrere Elektronen besitzen. Eine einfache Summation erweitert das Lorentz-Modell dorthingehend zu [156]:

$$\sigma_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e} \sum_j \frac{N_j \gamma_j \omega^2}{(\omega_{0j}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma_j \omega)^2}. \quad (4.28)$$

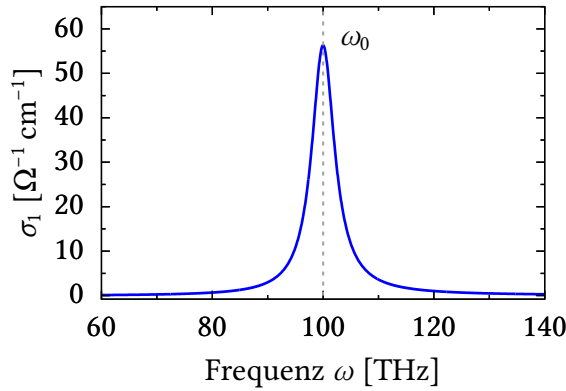


Abbildung 4.2: Simulation des Realteils der optischen Leitfähigkeit eines Dipoloszillators. Die Simulation wurde ebenfalls mit folgenden Parametern berechnet: $\omega_0 = 100$ THz, $\gamma = 5$ THz und $N = 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

4.1.3 Infrarot-aktive Phononen

Bei ionischen Materialien kann auch das Kristallgitter mit dem elektrischen (AC-) Feld von elektromagnetischen Wellen eine direkte Kopplung eingehen. Dabei wird der Kristall modellhaft als eine Kette von abwechselungsweise positiv und negativ geladenen Ionen angesehen. Die Ionen sind in diesem Modell auch über Federn miteinander verbunden. Kleine Gitteroszillationen mit den entsprechenden Resonanzfrequenzen stellen die sogenannten Phononen dar. Diese können in akustische und optische Schwingungsmoden unterteilt werden. Die akustischen und optischen Moden werden wiederum in longitudinale und transversale Moden unterteilt. Im Folgenden soll aber nur auf die infrarot-aktiven transversal-optischen (TO-) Gitterschwingungen eingegangen werden. Diese haben für gewöhnlich eine Wellenlänge in der Größenordnung von ungefähr $10 \mu\text{m}$, sind also im Regelfall um ein Vielfaches größer als die Abmessungen der Einheitszelle eines Festkörpers (ca. 10 \AA). Die unterschiedlich geladenen Ionen bewegen sich dabei innerhalb der Kristallbasis konträr zueinander. Diese Schwingungen können mit dem elektrischen (AC-)Feld einer einfallenden elektromagnetischen Welle wechselwirken (siehe Abb. 4.3). Die Bewegungsgleichung der Ionen sieht analog zur Bewegungsgleichung des Dipoloszillators aus [siehe Gleichung (4.24)]. Die optische Leitfähigkeit von infrarot-aktiven Phononen besitzt dementsprechend dieselbe mathematische Form mit [156]:

$$\sigma_1 = \frac{Nq^2}{4\pi\mu\epsilon_0} \frac{\gamma\omega^2}{(\Omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}. \quad (4.29)$$

Dabei beschreibt N die Anzahl der Einheitszellen pro Volumeneinheit, Ω_{TO} ist die Eigenfrequenz der Gitterschwingung, γ stellt den Dämpfungsfaktor des Systems dar, q ist die effektive Ladung der Ionen und μ die reduzierte Masse eines konträr schwingenden Ionenpaars. Die infrarot-aktiven Gitterschwingungen können somit ebenfalls durch Lorentz-Funktionen beschrieben werden.

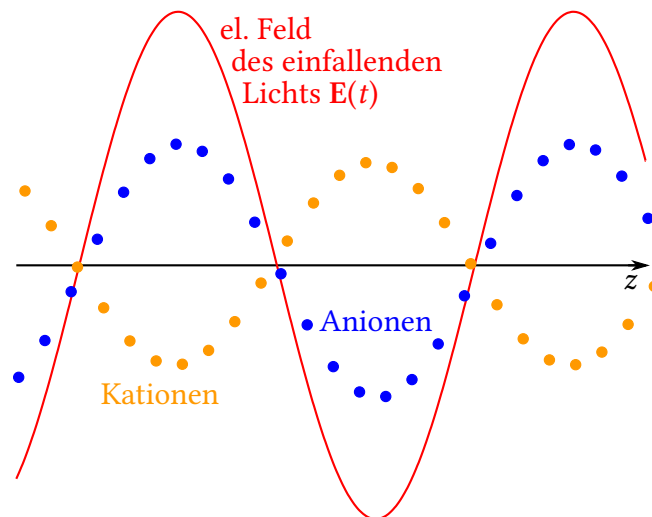


Abbildung 4.3: Anregung einer infrarot-aktiven Phononenmode in einer Dimension. Die rote Sinuswelle stellt das elektrische Feld der einfallenden elektromagnetischen Welle dar. Die blauen und orangen Punkte repräsentieren die aus der Gleichgewichtsposition ausgelenkten Ionenpositionen. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [156].

4.2 Funktionsweise der FTIR-Spektroskopie

Bei der IR- und optischen Spektroskopie wird die Reflektivität R oder die Transmission T eines Materials bestimmt. Ausgehend davon kann anschließend auf die anderen optischen Konstanten geschlossen werden. Dabei hat sich seit Jahrzehnten die Fourier-Transformations-Technik (FT-Technik) gegenüber den dispersiven Versuchsaufbauten als überlegen erwiesen. Dies ist der deutlich besseren Sensitivität des FT-basierten Systems geschuldet [161, 162]: An dieser Stelle sei der sogenannte *Jacquinot-Vorteil* (höhere Strahlungsleistung) und der *Fellgett-Vorteil* (simultane Messung aller Wellenlängen) genannt. Der etwas größere Rechenaufwand bei der FT-Technik stellt dabei in der Zeit von leistungsstarken Computern keinen nennenswerten Nachteil mehr dar.

Die Funktionsweise der meisten FT-Geräte basiert dabei auf dem 1891 von Michelson entwickelten Interferometer [161]. In Abb. 4.4 ist dessen schematischer Aufbau dargestellt. Der im Zentrum befindliche Strahlenteiler schließt mit den von der Quelle ausgesendeten Strahlen einen Winkel von 45° ein. Der Strahlenteiler reflektiert optimalerweise 50 % der einfallenden Strahlung auf einen im Abstand L_1 fest positionierten Spiegel. Der andere Anteil der Strahlung passiert den Strahlenteiler und gelangt zu einem beweglichen Spiegel. Der Abstand dieses Spiegels zum Strahlenteiler beträgt entsprechend dessen Auslenkung $L_2 \pm x$. Die von beiden Spiegeln zurückreflektierten Teilstrahlen treffen sich anschließend wieder am Strahlenteiler. Dort werden sie wiederum teilweise reflektiert und transmittiert. Da diese Teilstrahlen zueinander kohärent sind, können die in gleiche Richtung laufenden Strahlen nun miteinander interferieren. Ein Detektor bestimmt anschließend die Intensität der interferierten Strahlung. Die gemessene Intensität ist dabei von der Position des beweglichen Spiegels abhängig. Wird der Spiegel um die Strecke x ausgelenkt, so

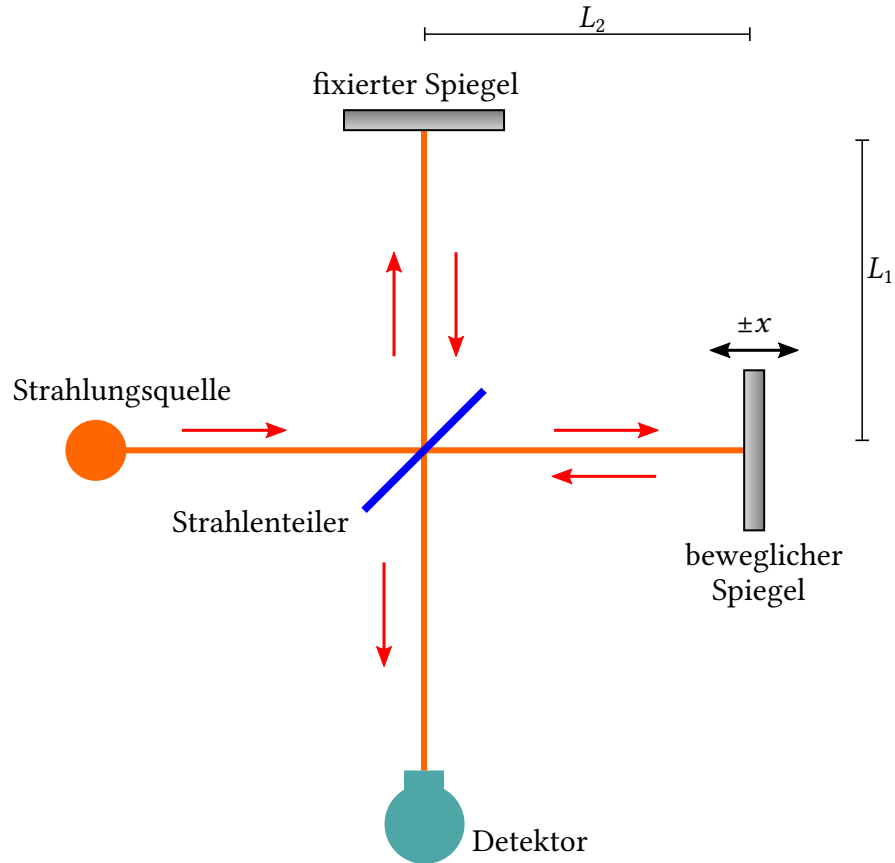


Abbildung 4.4: Schematischer Aufbau eines Michelson-Interferometers.

beträgt die Retardation δ der zwei interferierenden Teilstrahlen entsprechend:

$$\delta = 2L_1 - 2(L_2 \pm x). \quad (4.30)$$

Der Einfachheit halber soll im Folgenden nun gelten: $L_1 = L_2$ und damit $\delta = \pm 2x$. Des Weiteren wird angenommen, dass sich das Interferometer in Vakuum befindet.

Sendet die Quelle monochromatische Strahlung mit der Wellenlänge λ_0 aus, so lassen sich konstruktive Interferenzen und damit Intensitätsmaxima beobachten, sobald die Retardation δ einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ_0 entspricht [163]:

$$\delta = n\lambda_0, \quad \text{mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.31)$$

Hingegen führt destruktive Interferenz zu Intensitätsminima. Dies ist der Fall, wenn die Retardation δ gleich einem halbzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ_0 entspricht [163]:

$$\delta = \left(n + \frac{1}{2}\right) \lambda_0, \quad \text{mit } n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.32)$$

Das sogenannte Interferogramm stellt dabei die detektierte Intensität $I(\delta)$ als Funktion der Retardation dar. Bei monochromatischer Strahlung ist das gemessene Interferogramm folglich eine Kosinusfunktion. Bei der IR- und optischen Spektroskopie

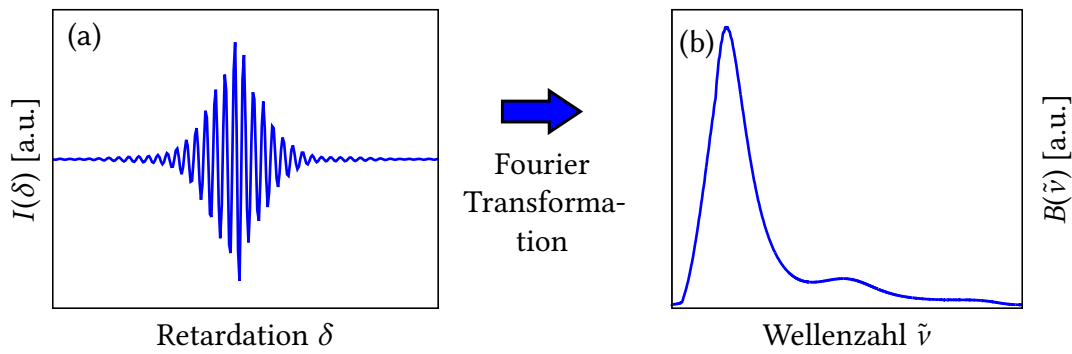


Abbildung 4.5: In (a) ist ein typisches Interferogramm als Funktion der Retardation δ dargestellt, sowie das entsprechende Spektrum (b) nachdem die Fouriertransformation angewendet wurde.

ist dabei hauptsächlich dessen alternierender Anteil von Interesse mit:

$$I(\delta) = B_0 \cos(2\pi\delta\tilde{\nu}_0), \quad (4.33)$$

wobei $\tilde{\nu}_0 = \lambda_0^{-1}$ der Wellenzahl der ausgesendeten Strahlung entspricht und B_0 die maximal am Detektor ankommende Intensität darstellt. Diese beträgt theoretisch 50 % der ursprünglich von der Quelle ausgesendeten Intensität I_{Quelle} . In der Realität wird die Intensität allerdings durch die im Interferometer verwendeten Komponenten etwas abgeschwächt. Zum Beispiel besitzt ein realer Strahlenteiler kein perfektes 50:50 Verhältnis aus Reflektivität und Transmission und auch die verwendeten Spiegel besitzen eine Reflektivität, die kleiner als 100 % ist.

Wird im Interferometer eine Quelle verwendet, die mehrere diskrete Wellenlängen aussendet, so kann das Interferogramm als eine Summe von einzelnen Kosinusfunktionen dargestellt werden. Bei einer Kontinuumsquelle besitzt das Interferogramm ein globales Maximum und Minimum, sowie mehrere Nebenmaxima und -minima [siehe als Beispiel Abb. 4.5(a)]. Aus mathematischer Sicht geht bei einer Kontinuumsquelle die Summe der Kosinusfunktionen in ein Integral über [161]:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}, \quad (4.34)$$

mit $B(\tilde{\nu})$ als der am Detektor ankommenden spektralen Energiedichte. Das Interferogramm stellt also aus mathematischer Sicht die Fouriertransformation von $B(\tilde{\nu})$ dar. Wird Gleichung (4.34) nochmals fouriertransformiert, so kann die spektrale Energiedichte aus dem gemessenen Interferogramm berechnet werden:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (4.35)$$

Gleichung (4.35) stellt somit die Fouriertransformation der gemessenen Intensität $I(\delta)$

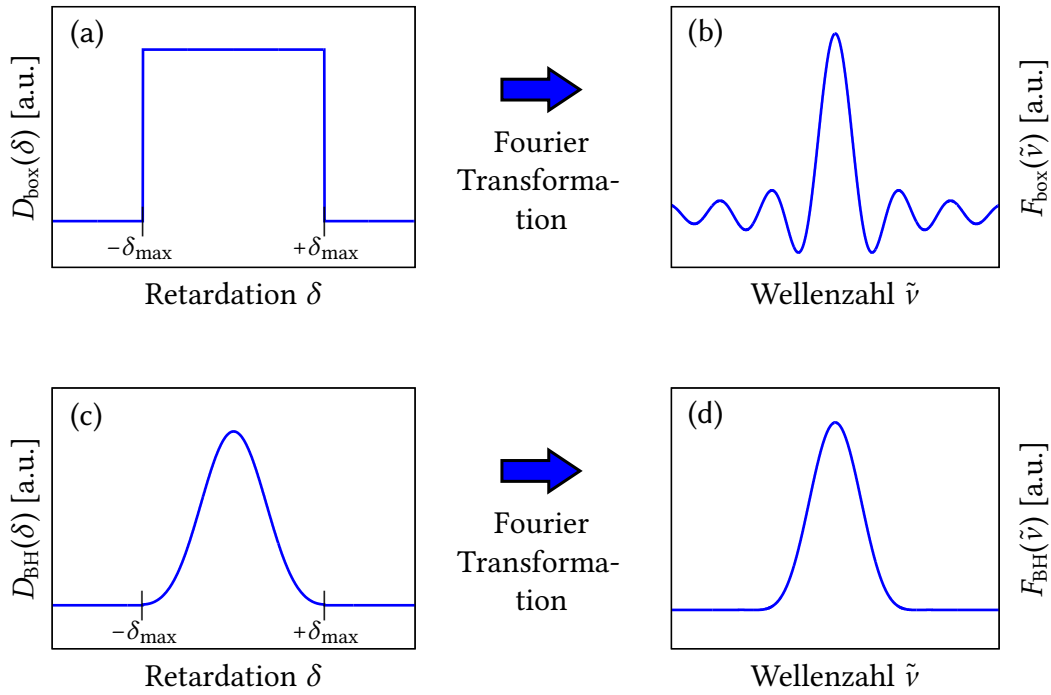


Abbildung 4.6: Apodisationsfunktionen und die dazugehörige Fouriertransformierte mit (a) als der boxcar-Funktion und (b) der entsprechenden sinc-Funktion. Die beiden unteren Bilder (c) und (d) stellt die Blackman-Harris-Funktion und dessen Fouriertransformierte dar.

dar. Aus diesem Grund heißt diese Technik auch *Fouriertransformationsspektroskopie* [161]. Die spektrale Energiedichte wird also nicht direkt gemessen, sondern kann aus dem aufgenommenen Interferogramm berechnet werden [siehe Abb. 4.5(a) und (b)]. Allerdings müssen hierzu noch einige Dinge beachtet werden: In der Realität besitzen die Spektrometer z.B. eine begrenzte Spiegelauslenkung $|x| \leq x_{\text{max}}$ und damit auch eine begrenzte Retardation $|\delta| \leq \delta_{\text{max}}$. Dies kann mathematisch mittels der *boxcar-Funktion* $D_{\text{box}}(\delta)$:

$$D_{\text{box}}(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{wenn } |\delta| \leq \delta_{\text{max}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.36)$$

simuliert werden [siehe Abb. 4.6(a)]. Dafür wird die Intensität des Interferogramms $I(\delta)$ mit der Rechteckfunktion $D_{\text{box}}(\delta)$ multipliziert. Der Faltungssatz löst dabei die Fouriertransformation dieses Produkts [162]:

$$G(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) D_{\text{box}}(\delta) \cos(2\pi \tilde{\nu} \delta) d\delta = B(\tilde{\nu}) F_{\text{box}}(\tilde{\nu}). \quad (4.37)$$

Die Lösung $G(\tilde{\nu})$ kann dabei in zwei Terme aufgespalten werden: $B(\tilde{\nu})$ entspricht der zum Interferogramm $I(\delta)$ gehörenden spektralen Energiedichte und $F_{\text{box}}(\tilde{\nu})$ stellt die

Fouriertransformierte der boxcar-Funktion $D_{\text{box}}(\delta)$ dar mit:

$$F_{\text{box}}(\tilde{\nu}) = 2\delta_{\text{max}} \frac{\sin(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\text{max}})}{2\pi\tilde{\nu}\delta_{\text{max}}}. \quad (4.38)$$

Dabei ist $F_{\text{box}}(\tilde{\nu})$ die sogenannte *sinc-Funktion* [siehe Abb. 4.6(b)]. Sie besitzt ein globales Maximum bei $\tilde{\nu} = 0$ und zeigt bei höheren und niedrigeren Wellenzahlen noch weitere, nicht erwünschte, lokale Extrema. Mithilfe der sogenannte *Apodisationstechnik* können diese Nebenmaxima und -minima weitestgehend reduziert werden [161]. Dafür wird anstelle der oben genannten Rechteckfunktion eine andere Abschneidefunktion gewählt, dessen Fouriertransformierte keine zusätzlichen lokalen Extrema besitzt. Eine der bekanntesten Apodisationsfunktionen ist die in Abb. 4.6(c) dargestellte *4-Term-Blackman-Harris-Funktion* $D_{\text{BH}}(\delta)$ [161]:

$$D_{\text{BH}}(\delta) = \begin{cases} A_1 + A_2 \cos\left(2\pi\frac{\delta}{\delta_{\text{max}}}\right) + A_3 \cos\left(4\pi\frac{\delta}{\delta_{\text{max}}}\right) + A_4 \cos\left(6\pi\frac{\delta}{\delta_{\text{max}}}\right) & |\delta| \leq \delta_{\text{max}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}, \quad (4.39)$$

mit $A_1 = 0,358\,75$, $A_2 = -0,488\,29$, $A_3 = 0,141\,28$ und $A_4 = -0,011\,68$ [161]. Bei der zugehörigen Fouriertransformierten [siehe Abb. 4.6(d)] sind keine Nebenmaxima mehr zu erkennen.

Sehr häufig werden an die Enden des Interferogramms noch zusätzliche Nullen angefügt (*Zerofilling*) [162]. Damit wird die Auflösung der spektralen Energiedichte verbessert. Diese ist indirekt proportional zur maximalen Spiegelauslenkung x_{max} . Auch muss in der Paxis noch oft eine Phasenkorrektur des Interferogramms durchgeführt werden, was der diskreten Abtastrate des Interferometers geschuldet ist [161].

Um nun das Transmissionsspektrum einer Probe zu erhalten, wird vor den Detektor in Abb. 4.4 die entsprechende Probe positioniert und die Messung gestartet. Bei der so erhaltenen spektralen Energiedichte handelt es sich um ein sogenanntes *Einkanalspektrum*. Dieses beinhaltet neben den Informationen der Probe noch alle optischen Charakteristiken des Spektrometers. Mithilfe einer zweiten Messung können diese störenden (Fehl-)Informationen entfernt werden: Dabei wird die Probe aus dem Strahlengang genommen und es wird das Einkanalspektrum des leeren Spektrometers bestimmt. Die beiden spektralen Energiedichten werden anschließend mithilfe von Gleichung (4.20) in Relation zueinander gesetzt [162]. Dabei entspricht $I(z)$ dem Einkanalspektrum der Probe und I_0 der spektralen Energiedichte der Leermessung.

Bei der Bestimmung des Reflexionsspektrums R wird das Einkanalspektrum der Probe auf das eines möglichst gut reflektierenden Spiegels normiert [siehe Gleichung (4.19)]. Abhängig vom zu untersuchenden Energiebereich bietet sich ein Gold-, Silber- oder Aluminiumspiegel an.

4.3 Versuchsaufbau FTIR-Spektroskopie

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit einem Vertex 80v Spektrometer der Firma Bruker gearbeitet. Während der Messung evakuierte eine Vakuumpumpe das Spektrometer auf ca. 3 mbar um störende H₂O- und CO₂-Absorptionen weitestgehend zu unterdrücken. Der maximale Spektralbereich des Vertex 80v reicht von 4 cm⁻¹ bis 50 000 cm⁻¹ (FIR-UV), wobei die bestmögliche Auflösung $\tilde{\nu} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt [164]. Die Messungen der vorliegenden Arbeit beschränkten sich dabei auf den FIR-VIS Bereich von 100 cm⁻¹ bis 20 000 cm⁻¹ ($\approx 12 \text{ meV}$ bis $2,48 \text{ eV}$). Die zur Verfügung gestandenen optischen Bauteile (Strahlungsquelle, Strahlenteiler und Detektor) sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Als Strahlungsquelle wurde entsprechend des zu untersuchenden Bereichs entweder ein interner Siliziumcarbid-Stift (Globar) oder eine leistungsstarke 100 W Wolframlampe verwendet, wobei letztere extern an das Spektrometer gekoppelt wurde. Beide Quellen können als Schwarzkörperstrahler verstanden werden und senden in ihrem Arbeitsbereich ein Kontinuumspektrum mit hoher Intensität aus. Als Strahlenteiler standen drei unterschiedliche Modelle zur Verfügung. Den NIR-VIS-Bereich deckte dabei ein CaF₂-Strahlenteiler ab, im MIR kam ein KBr-Strahlenteiler zur Anwendung und für das FIR wurde eine 6 μm -Multilayerfolie verwendet. Die Strahlenteiler sollten idealerweise in ihrem spektralen Arbeitsbereich eine geringe Eigenabsorption aufweisen und ein möglichst ausgeglichenes Verhältnis von Transmission und Reflexion besitzen.

Auch die einzelnen Detektoren mussten entsprechend des zu untersuchenden Spektralbereichs ausgewählt werden. Das Detektorelement eines Siliziumbolometers (FIR-Arbeitsbereich) besitzt einen temperaturabhängigen elektrischen Widerstand und detektiert darüber die einfallende Strahlung (=Wärmestrahlung) [161]. Um weitestgehend die Hintergrundstrahlung der Umgebung zu unterdrücken wird das Bolometer mithilfe von flüssigem Helium auf 4,2 K gekühlt. Bei den anderen in Tabelle 4.1 angegebenen Detektoren handelt es sich um sogenannte Quantendetektoren: Die einfallende Lichtstrahlung regt dabei Elektronen des Detektorelements in höhere Zustände an. Als Detektorelemente bieten sich vor allem Halbleitermaterialien an, da diese über energetisch passende Bandlücken verfügen [161]. Die über die Bandlücke angeregten Elektronen ergeben einen elektrischen Strom, der als Maß für die Intensität des einfallenden Lichtes gilt. Mit einer Bandlücke von ca. 1,1 eV eignet sich die Silizium-Diode als Detektor im Bereich des sichtbaren Lichts. Den MIR- und NIR-Bereich deckt ein MCT (Hg_{1-x}Cd_xTe) und ein InSb Detektor ab. Um ebenfalls die Hintergrundstrahlung der Messung zu minimieren, muss der MCT und

	Spektralbereich	Strahlungsquelle	Strahlenteiler	Detektor
FIR:	100–600 cm ⁻¹	Globar	6 μm Mylar	Si Bolometer (4,2 K)
MIR:	600–12 000 cm ⁻¹	Globar	KBr	MCT (77 K)
NIR:	1850–10 000 cm ⁻¹	W Glühlampe	CaF ₂	InSb (77 K)
VIS:	9000–20 000 cm ⁻¹	W Glühlampe	CaF ₂	Si Diode (RT)

Tabelle 4.1: Diese Tabelle zeigt die Kombination der verwendeten optischen Bauteile für die unterschiedlichen Spektralbereiche. Hinter den Detektoren ist dessen jeweilige Arbeitstemperatur angegeben (RT=Raumtemperatur).

der InSb Detektor mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt werden.

Da die zu untersuchenden Proben recht klein waren (laterale Abmessungen ca. 1 mm), konnten die Messungen nicht in der dafür vorgesehenen Probenkammer des Vertex 80v durchgeführt werden. Stattdessen leitet ein Spiegel den modulierten Strahl vom Spektrometer in ein angeschlossenes Bruker Hyperion 1000 Mikroskop. Das Mikroskop ist im Gegensatz zum Spektrometer nicht evakuiert, weshalb sich zwischen Spektrometer und Hyperion ein lichtdurchlässiges Fenster befindet. Abhängig vom Spektralbereich muss auch dieses getauscht werden. Bei den FIR-Messungen trennte eine Polypropylen-Folie das Spektrometer vom Mikroskop, im MIR kam ein KBr-Fenster zum Einsatz und bei den NIR- und VIS-Messungen wurde ein CaF_2 -Fenster verwendet. Um ebenfalls die Wasser- und Kohlenstoffdioxidabsorptionen weitestgehend zu unterdrücken wird das Mikroskop durchgängig mit trockenem

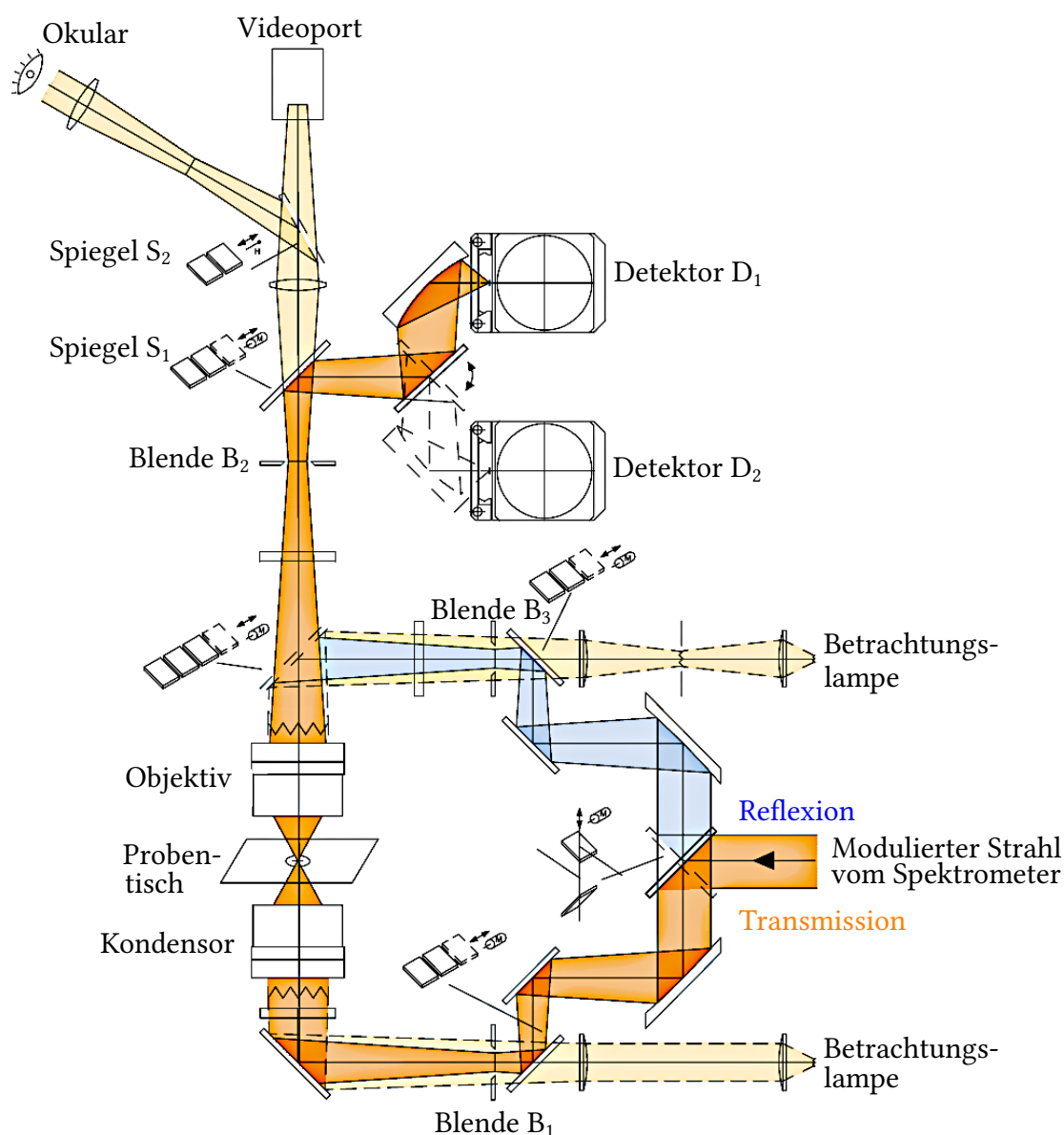


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Hyperion-Mikroskop. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [165].

Stickstoff gespült. Der Strahlengang des IR-Mikroskops ist in Abb. 4.7 dargestellt. Im Transmissionsmodus (oranger Strahlengang) bilden die beiden Schwartzschildobjektive die zentralen Bauteile des Mikroskops (unten: Kondensor, oben: Objektiv). Über gekrümmte Spiegel im Inneren des Kondensors wird der modulierte Strahl des Spektrometers auf das Loch des Probenstisches fokussiert. Die Schwartzschildobjektive können vom FIR- bis in den UV-Bereich genutzt werden und zeigen im Gegensatz zu Linsen keinerlei Dispersion. Das obere Objektiv ist baugleich zum Kondensor und bündelt somit den nach oben gerichteten Strahl wieder. Dieser wird weitergeleitet und gelangt schlussendlich an einen der beiden Detektorplätze des Mikroskops. Der Lochdurchmesser der Blende B_1 bestimmt die Spotgröße am Probenstisch und kann von $20\text{ }\mu\text{m}$ bis $800\text{ }\mu\text{m}$ variiert werden. Um Streustrahlung weitestgehend zu verhindern, sollte die Blende B_2 eine ähnliche Lochgröße wie B_1 besitzen. Zu kleine Blendengrößen führen zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis und unterschreiten im Extremfall das Beugungslimit [161].

Im Falle von Reflexionsmessungen kann am Eingang des Mikroskops ein Spiegelverfahren werden, sodass der modulierte Strahl vom Spektrometer den in blau eingezeichneten Strahlengang zurücklegt. Über einen beweglichen Halbspiegel oberhalb des Objektivs gelangt ein Teil des Strahls zum Objektiv, wo er anschließend auf die Probe fokussiert wird. Ein Teil der zurückreflektierten Strahlung kommt am Halbspiegel vorbei und gelangt schlussendlich ebenfalls zum Detektor. Auch hier sollte ein gleich großer Blendendurchmesser von B_3 und B_2 verwendet werden.

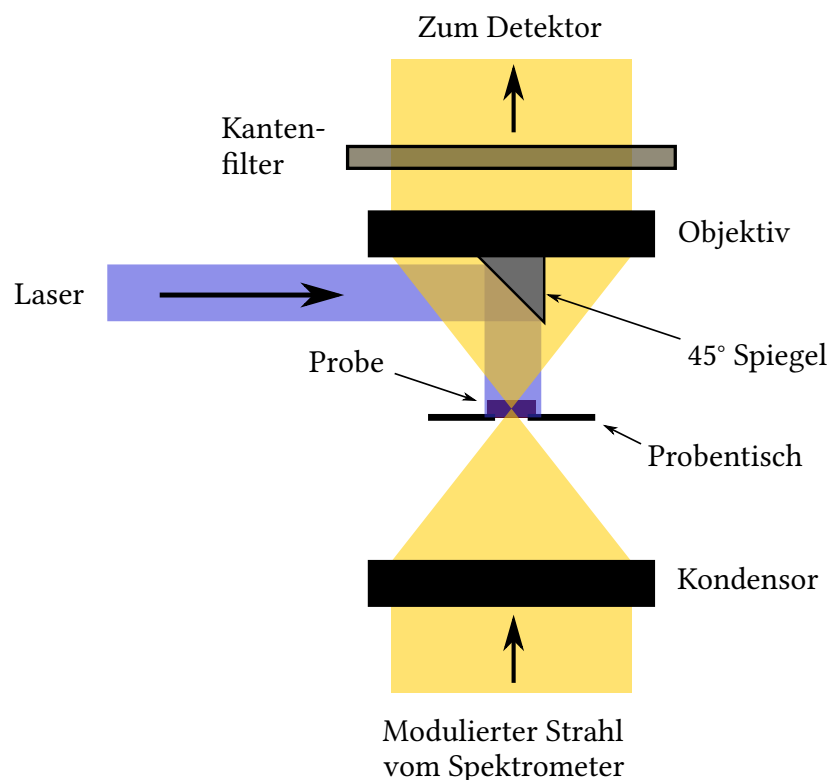


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Photostruktionsaufbaus im Bereich des IR-Mikroskops.

Um sicherzustellen, dass sich die zu untersuchende Probe auch wirklich im Fokuspunkt der beiden Objektive befindet, ist am Hyperion ein Okular installiert. Wird der Spiegel S_1 aus dem Strahlengang gebracht, so kann der aktuelle Messspot entweder über das Okular oder eine Videokamera beobachtet werden (abhängig vom Spiegel S_2). Die beiden Beobachtungslampen dienen zur Beleuchtung der Probe im Betrachtungsmodus.

Für die Photostruktionsmessungen werden am Hyperion-Mikroskop noch zusätzliche optische Bauteile eingebaut, die in Abhängigkeit von den zu untersuchenden Parameter jedoch leicht variieren. Im Folgenden soll die Grundidee des Versuchsaufbaus näher erklärt werden. Änderungen oder Erweiterungen des Aufbaus werden beim Vorstellen der jeweiligen Messergebnisse genauer erläutert.

Während der Photostruktionsmessungen wird die Probe zusätzlich mit einem Laserstrahl beleuchtet. Meist kommt dabei ein MBL-III-473-Festkörperlaser der Firma CNI zum Einsatz. Er sendet blaues cw-Licht aus [$\lambda = (473 \pm 1) \text{ nm}$, $E = 2,6 \text{ eV}$], dessen Polarisationsverhältnis besser als 100:1 ist [166]. Ein kleiner 45° -Spiegel mit einer Kantenlänge von 3 mm ist in der Mitte des oberen Cassegrainobjektivs des Hyperion Mikroskops angeklebt (siehe Abb. 4.8) und reflektiert den Laserstrahl auf die Probe. Bei den Messungen im sichtbaren Spektralbereich wird vor der Si-Diode noch ein optischer Kantenfilter in den Strahlengang gebracht. Der Filter soll dabei den Detektor vor zurückreflektierter Laserstrahlung schützen. In Abb. 4.9 ist das Transmissionsspektrum T eines solchen Kantenfilters dargestellt. Entscheidend für dieses Bauteil ist dessen Abschneidewellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{cut-off}}$, die hier $20\,202 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{cut-off}} = 495 \text{ nm}$) beträgt. Elektromagnetische Strahlung mit einer kleineren Wellenzahl kann den Filter (nahezu) ungehindert passieren, während Strahlung mit größeren Wellenzahlen (z.B. das ausgesendete Licht des MBL-III-473-Lasers) blockiert wird. Entsprechend des zu untersuchenden spektralen Messbereichs muss die Abschneidewellenzahl $\tilde{\nu}_{\text{cut-off}}$ und die Wellenlänge des Laserlichts aufeinander abgestimmt werden. Die vorliegende

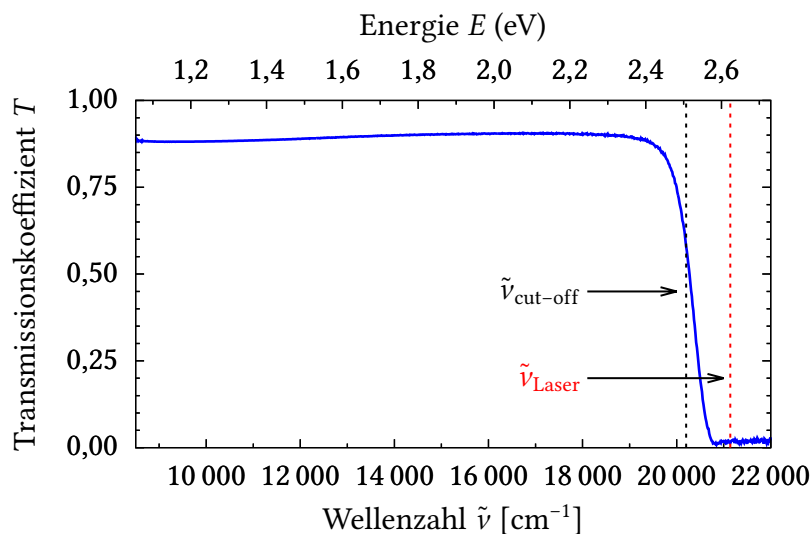


Abbildung 4.9: Transmissionsspektrum eines optischen Kantenfilters mit $\tilde{\nu}_{\text{cut-off}} = 20\,202 \text{ cm}^{-1}$ (gestrichelte schwarze Linie). Die Position der rot gestrichelten Linie stellt die Wellenzahl des vom MBL-III-473 Laser ausgesendeten Lichtes dar.

Kombination aus spektralem Messbereich, Filter und Anregungslaser kommt bei den meisten Messungen zum Einsatz. Der Kantenfilter befindet sich dabei während des kompletten Messzykluses im Strahlengang, also sowohl bei der Referenzmessung, wie auch bei den Messungen der Proben.

4.4 Mikrospektroskopie unter hohen Drücken

Dieses Unterkapitel stellt das verwendete Werkzeug für die Hochdruckmessungen dieser Arbeit vor. Die Drücke werden mithilfe einer sogenannten *Diamantstempel-druckzelle* (DAC) erzeugt, die schematisch in Abb. 4.10 dargestellt ist. Diese besteht aus zwei Diamantstempeln, welche auf der jeweils kleineren Seite gegeneinander gepresst werden. Zwischen den Diamanten befindet sich eine dünne Metallscheibe mit einem zentralen Loch, in dem sich die zu untersuchende Probe befindet. Die Metallscheibe (oder auch *Gasket* genannt) dient in erster Linie als Probenkammer, schützt allerdings zusätzlich auch die Diamanten vor gegenseitigen Kratzern. Das konzentrische Loch sollte ca. ein Drittel des Durchmessers der Pressfläche betragen [167]. Neben der Probe befinden sich in der Probenkammer noch einige Rubinkügelchen, die zur *in situ* Druckbestimmung benötigt werden. Hierauf wird im weiteren Verlauf noch genauer eingegangen. Zum Schluss wird die Probenkammer mit einem Druckübertragungsmedium (PTM) gefüllt. Dieses wandelt die uniaxiale Kraft F in einen (quasi-)hydrostatischen Druck in der Probenkammer um. Meistens handelt es sich beim PTM um eine Flüssigkeit oder ein tiefkaltes Gas, da diese im Gegensatz zu festen PTMs (wie z.B. NaCl, KBr, CsI) deutlich größere (quasi-)hydrostatische Limits besitzen [168].

In dieser Arbeit wird eine Diacell CryoDAC-Mega von Almax easyLab als Diamantstempel-druckzelle verwendet. Sie besteht aus zwei Diamanten vom Typ II-A, die eine hohe Transmission über einen breiten Spektralbereich aufweisen. Die Pressflächen

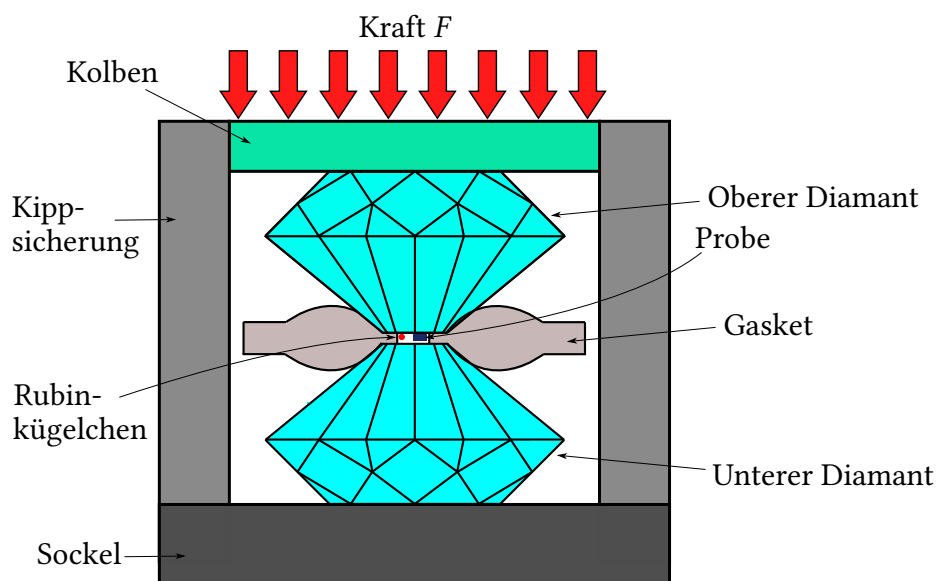


Abbildung 4.10: Schematischer Aufbau einer Diamantstempel-druckzelle.

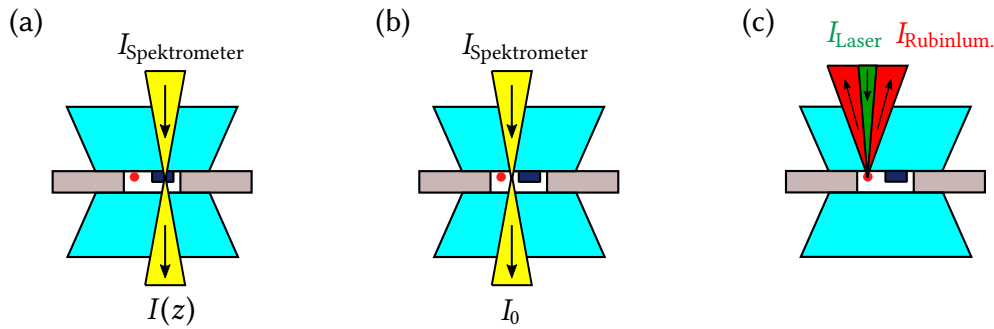


Abbildung 4.11: Messgeometrie im Diamanten: (a) Transmissionsmodus der Probe, (b) Transmissionsmodus der Referenz, (c) Rubinlumineszenzbestimmung.

der Diamanten sind flach geschliffen und besitzen einen Durchmesser von $500\ \mu\text{m}$, womit der maximal anzulegende Druck ca. $20\ \text{GPa}$ beträgt. Die hohen Drücke erzeugen dabei vier Schrauben, die den Stempeldiamanten gegen den unteren Diamanten pressen und so das Volumen der Probenkammer verkleinern. Als Gasket wurde eine CuBe-Scheibe mit $1\ \text{cm}$ Durchmesser und einer Dicke von $400\ \mu\text{m}$ verwendet. CuBe eignet sich besonders durch seine hohe Festigkeit, chemische Widerstandsfähigkeit und seine nicht-magnetischen Eigenschaften als Gasket-Material [169]. Vor dem Messzyklus wird das CuBe-Gasket in der Zelle auf ca. $80\ \mu\text{m}$ vorgepresst. Dadurch verringert sich im Messzyklus die Bruchgefahr der Diamanten. Hat das Gasket die richtige Dicke, so wird mittels elektrolytischer Abtragung zentral in die vorgepresste Fläche das Loch für die Probenkammer gebohrt (Durchmesser: $150\ \mu\text{m}$). Anschließend werden in das Loch die Probe und die Rubinkügelchen platziert, wobei darauf geachtet werden muss, dass noch genügend freier Platz für die Referenzmessung vorhanden ist. Zum Schluss wird das Gasket mit einer Methanol-Ethanol-Mischung (Volumenverhältnis 4:1 aus Methanol:Ethanol) als PTM gefüllt. Dieses ist im zu untersuchenden NIR-VIS-Spektralbereich gut transparent [170, 171] und verhält sich bis $10,5\ \text{GPa}$ quasi-hydrostatisch [172, 173]. Das Transmissionsspektrum der Probe berechnet sich analog über die bereits vorgestellte Gleichung $T(z) = I(z)/I_0$ [siehe Abb. 4.11(a)-(b)].

Der Druck im Inneren einer Diamantstempeldruckzelle kann, wie bereits erwähnt, *in situ* über die Rubinkügelchen bestimmt werden. Chemisch gesehen handelt es sich bei den Rubinkügelchen um Aluminiumoxid (Korund, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), das mit Cr-Ionen dotiert ist.

Korund besitzt bei normalen Umgebungsbedingungen eine hexagonale Kristallstruktur mit der Raumgruppe $R\bar{3}c$ (Nummer: 167) [176]. Jedes Aluminium- oder Chromion ist dabei von sechs Sauerstoffionen umgeben, die einen leicht verzerrten Oktaeder bilden. Die Metallionen haben aber nur drei nächste Sauerstoffnachbarn ($M^{3+}-O^{2-}$) mit einem Abstand von $1,856\ \text{\AA}$. Die drei anderen Sauerstoffionen sind ungefähr 5 % weiter entfernt [177], was zu einer zusätzlichen trigonalen Kristallfeldaufspaltung führt. Benachbarte Oktaeder sind im Kristall jeweils über eine Kante miteinander verbunden und bilden so eine geknickte Honigwabenstruktur [175].

Die optischen Eigenschaften von Rubin können gut mithilfe der bereits vorgestellten Kristallfeldtheorie beschrieben werden. Die Abb. 4.12 zeigt dabei das Energieschema der Cr^{3+} -Ionen sowohl im kubischen, als auch im trigonalen Kristallfeld der

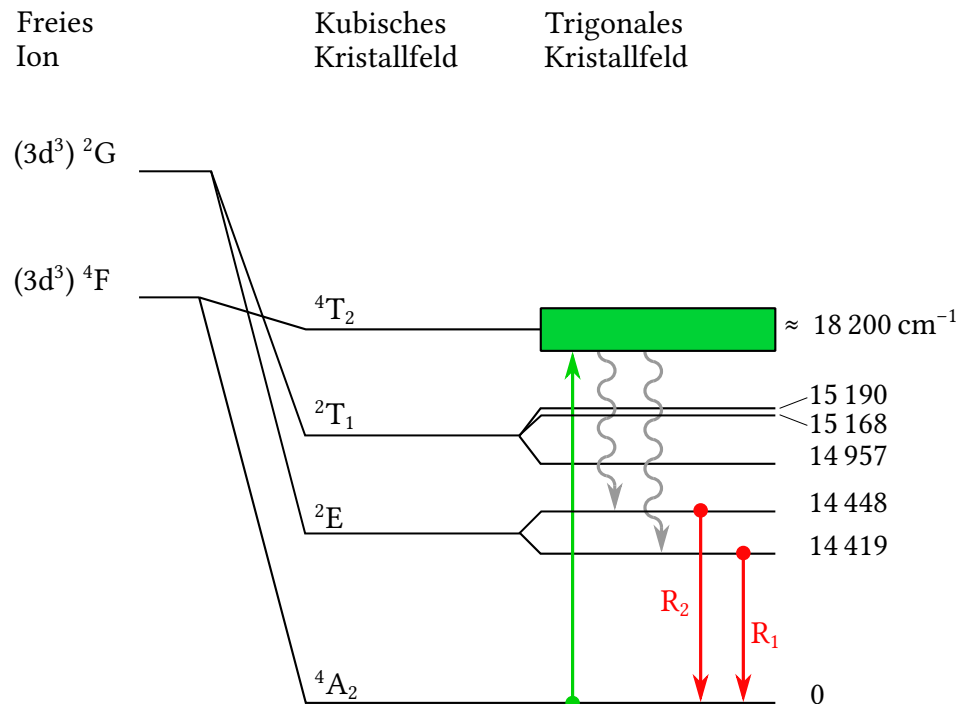


Abbildung 4.12: Photolumineszenzdiagramm von Cr³⁺ in Al₂O₃ (angelehnt an Ref. [174, 175]).

Sauerstoffionen. Den niedrigsten Energiezustand eines freien Cr³⁺-Ions bildet der high-spin-Zustand (⁴F), wobei die drei d-Elektronen hierbei die t_{2g}-Orbitale besetzen. Der angeregte ²G-Zustand entspricht hingegen dem low-spin-Zustand des Cr³⁺-Ions [175]. Wird der Rubinkristall mit grünem Licht bestrahlt, so können Elektronen aus dem ⁴A₂-Grundzustand in das ⁴T₂-Band gehoben werden. Die angeregten Elektronen können in den aufgespaltenen low-spin-²E-Zustand übergehen. Bei diesem strahlungsfreien Übergang ist aufgrund des Laporte-Verbots ein Phonon beteiligt (siehe Abschnitt 2.1). Von den ²E-Niveaus aus fallen die Elektronen anschließend wieder in den Grundzustand ab, was sich bei normalen Umgebungsbedingungen durch die Abstrahlung von rotem Licht bemerkbar macht (λ_{R_1} =694,25 nm und λ_{R_2} =692,86 nm) [175]. Auch diese Übergänge sind durch die Auswahlregeln eigentlich ausgeschlossen, können aber durch die bereits erwähnte Spin-Bahn-Wechselwirkung trotzdem auftreten.

Wird das Rubinkügelchen unter Druck gesetzt, so nimmt die Stärke der oktaedrischen Kristallfeldaufspaltung zu [siehe Gleichung (2.4)], wodurch sich die energetischen Positionen der einzelnen Energieniveaus verändern [178]. Wie bereits Abschnitt 2.1 erwähnt [siehe Gleichung (2.3)] vergrößert sich die Aufspaltung der t_{2g}- zu den e_g-Niveaus mit R^{-5} [179] (R stellt den mittleren Abstand zwischen Metallion und Liganden dar). Dieser Shift zu höheren Energien hat zur Konsequenz, dass bei sehr hohen Drücken (ab ca. 200 GPa [180, 181]) auch die Anregung über einen grünen Laser nicht mehr effizient ist. Dann sollte mithilfe eines roten Lasers das ²T₁-Level angeregt werden [175]. Die energetische Position der ²E-Zustände hängt von der Veränderung der ⁴F- und ²G-Zustände ab und nimmt mit zunehmenden Drücken ab. Die Wellenlängen der R₁- und R₂-Übergänge werden deshalb mit zunehmenden Drücken größer. Der Shift der Rubin R-Linien kann somit als ein Maß für den

angelegten Druck angesehen werden (siehe Abb. 4.13). Mao *et al.* [182] schlug 1978 folgendes Modell zur Bestimmung des angelegten Drucks anhand der R_1 -Linie vor:

$$P[\text{GPa}] = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{R_1}} \right)^B - 1 \right], \quad (4.40)$$

dabei beschreibt $\Delta\lambda$ den Shift der R_1 -Linie gegenüber der emittierten Wellenlänge von Rubin unter Normalbedingungen ($\lambda_{R_1} = 694,24 \text{ nm}$ [183]). Bei den Größen A und B handelt es sich um zwei experimentell bestimmte Parameter, die sich im Laufe der Zeit immer wieder leicht verändert haben [182, 184]. Zur Zeit betragen die Werte $A = 1876 \text{ GPa}$ und $B = 10,71$ [183].

In dieser Arbeit wurde die Bestimmung der Rubinlumineszenz im Hyperion-Mikroskop durchgeführt. Dafür wurde die DAC in das Mikroskops gebracht. Mithilfe eines dichroitischen Spiegels wurde ein grüner Laserstrahl ($\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$, $P_{\text{Laser}} = 20 \text{ mW}$) über den Videoport des Hyperions eingestrahlt. Das obere Cassegrainobjektiv bündelt dabei den Laserstrahl und erhöht somit die Energiedichte am Rubinkügelchen. Ohne diese Fokussierung würde ein Großteil der Laserstrahlen verloren gehen, da der Laserspot einen Durchmesser von ca. $1,5 \text{ mm}$ ausleuchtet. Die Rubinkügelchen besitzen allerdings nur einen Durchmesser von ca. $20 \mu\text{m}$. Die von der Rubinlumineszenz ausgesendeten Lichtstrahlen werden durch das obere Cassegrainobjektiv gebündelt und zum Videoport des Mikroskops zurück geleitet [siehe Abb. 4.11(c)]. Die roten Lichtstrahlen der Rubinlumineszenz können den dichroitischen Spiegel passieren und werden anschließend in einen CCD Spektrographen eingekoppelt. Dieser arbeitet nach dem Prinzip eines Gittermonochromators und stellt die eingestrahlte Lichtintensität als Funktion der Wellenlänge dar. Die maximale Auflösung des CCDs beträgt $0,05 \text{ nm}$, was zu einer Unsicherheit des so bestimmten Drucks von ca. $\pm 0,2 \text{ GPa}$ führt.

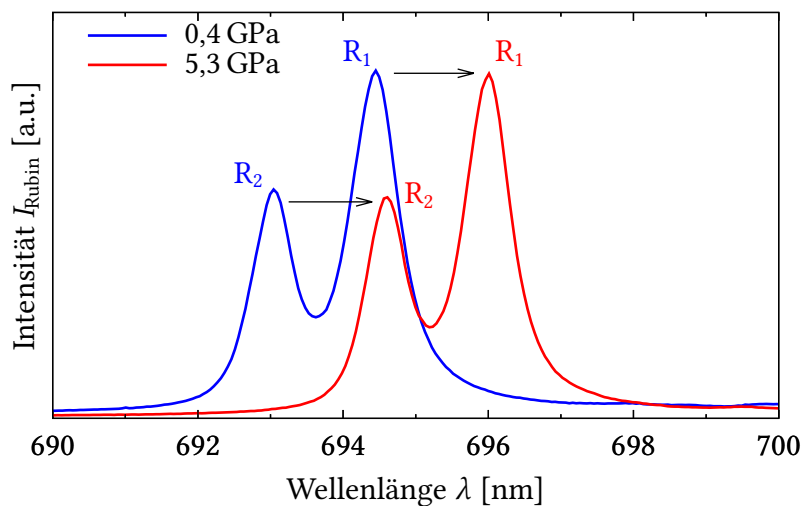


Abbildung 4.13: Photolumineszenzspektrum von Rubin bei zwei unterschiedlichen Drücken (0,4 GPa und 5,3 GPa). Die Intensitätsmaxima von R_1 und R_2 verschieben sich mit zunehmend höheren Drücken zu größeren Wellenlängen.

4.5 Versuchsaufbau von zeitaufgelösten pump-probe-Messungen

Mithilfe von pump-probe-Messungen kann innerhalb eines sehr begrenzten Energiebereichs die zeitliche Änderung eines optisch angeregten Signals studiert werden [185]. Die zeitaufgelösten optischen Messungen für diese Arbeit wurden in der AG Betz an der Technischen Universität Dortmund von Laura Krauß-Kodytek (M.Sc.) mit dem in Abb. 4.14 dargestellten Versuchsaufbau durchgeführt: Ein gepulster IR-Laser mit einer Leistung von $P = 4\text{ W}$ sendet dabei monochromatische Strahlung ($\lambda_{\text{probe}} = 1036\text{ nm}$) mit einer Frequenz von $f = 90\text{ MHz}$ aus. An einem Strahlenteiler wird der Strahl dann in einen pump- und einen probe-Strahl aufgeteilt. Der pump-Strahl gelangt über einen elektrooptischen Modulator (EOM) und eine Verzögerungsstufe zu einem Bariummetaboratkristall (BBO). Durch das nicht-lineare optische Verhalten des BBOs kommt es zu einer Frequenzverdoppelung des Strahls [186]. Nach dem BBO besitzt der Strahl somit eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{pump}} = 518\text{ nm}$ ($\approx 2,40\text{ eV}$). Die Leistung des pump-Strahls wird über den stufenlos verstellbaren

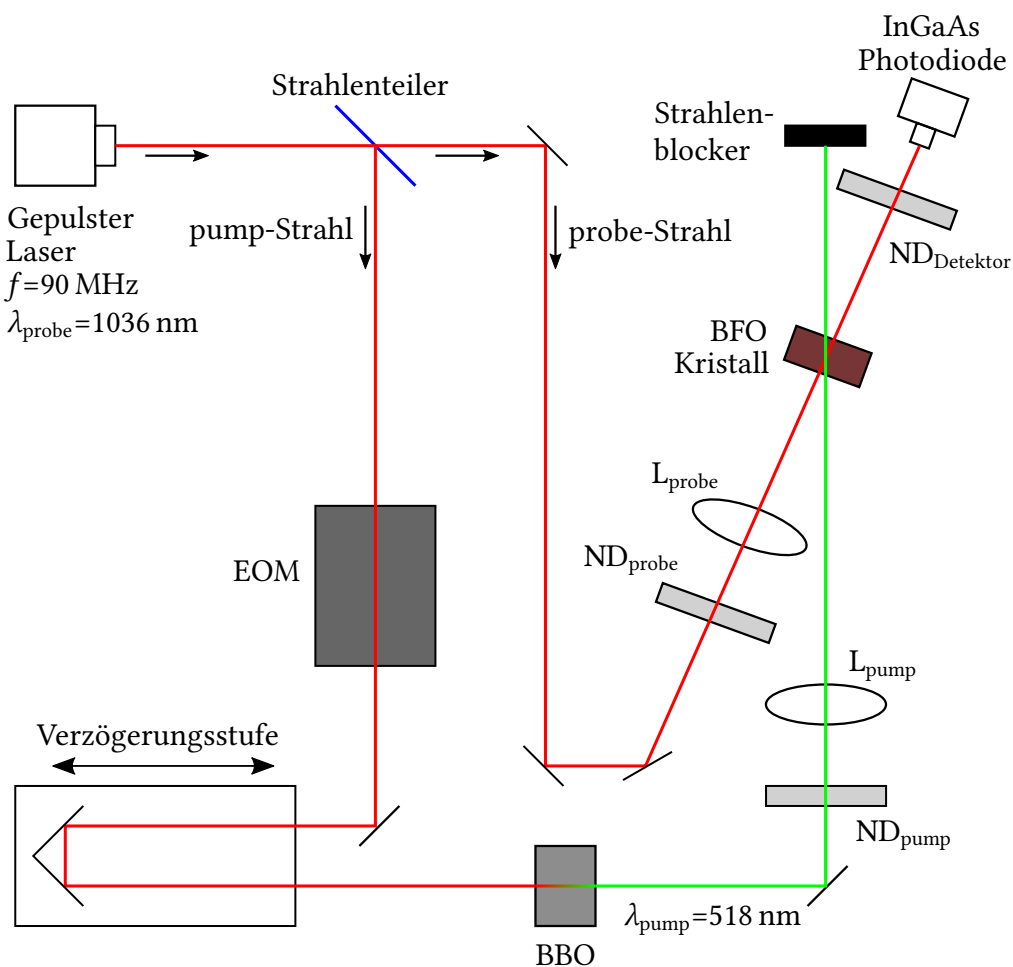


Abbildung 4.14: Versuchsaufbau der pump-probe-Messungen in der AG Betz an der Technischen Universität Dortmund.

Graufilter (ND-Filter) ND_{pump} auf 40 mW reduziert. Die Linse L_{pump} fokussiert anschließend die elektromagnetische Welle auf den BFO Kristall (Strahlendurchmesser: ca. $115 \mu\text{m} \times 120 \mu\text{m}$). Damit besitzt der pump-Strahl auf der Probe eine Leistungsdichte von ca. 2900 mW/mm^2 .

Der andere Teilstrahl (probe-Strahl) gelangt vom Strahlenteiler über einige Spiegel zum Graufilter ND_{probe} , der die Leistung des probe-Strahls auf 1 mW reduziert. Die Linse L_{probe} fokussiert den probe-Strahl anschließend auf den zu untersuchenden Kristall (Spotgröße: $80 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$). Ein InGaAs-Detektor misst hinter der Probe die transmittierte Intensität des probe-Strahls. Um eine Übersättigung des Detektors zu verhindern, befindet sich zwischen Probe und Detektor noch der Graufilter ND_{Detektor} .

Ist die Weglänge des pump- und probe-Strahls bis zur Probe gleich lang, so kommen die vom Strahlenteiler aufgespaltenen Lichtimpulse zeitgleich am zu untersuchenden Kristall an. Über die PC-gesteuerte Verzögerungsstufe (zwei Spiegel auf einer beweglichen Translationsplattform) kann die Weglänge des pump-Strahls manipuliert werden. Somit lässt sich der zeitliche Versatz von pump- und probe-Strahl am Kristall steuern. Der maximale Verschiebeweg beträgt bei diesem Aufbau ca. 40 cm, womit sich eine maximale zeitliche Verzögerung von bis zu 2,67 ns ergibt. Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern, ist der Detektor an einen Lock-In-Verstärker angeschlossen [187]. Der EOM dient dabei für den Lock-In-Verstärker als optischer Chopper, der mit einer Frequenz von 40 kHz arbeitet.

Mithilfe des in Abb. 4.14 dargestellten Versuchsaufbaus soll der pump-Strahl den zu untersuchenden BFO-Kristall optisch anregen. Ändert sich dadurch das Transmissionsverhalten von BFO bei $\lambda_{\text{probe}} = 1036 \text{ nm}$ ($\approx 9653 \text{ cm}^{-1} \approx 1,20 \text{ eV}$), so macht sich dies anhand einer Intensitätsänderung des probe-Strahls bemerkbar. Durch die Verzögerungsstufe kann damit z.B. das zeitliche Abklingverhalten bei λ_{probe} bestimmt werden [185]: Wird die gemessene Intensität als Funktion des Verschiebewegs s aufgetragen (bzw. gegen $2s/c_0$, mit c_0 als Lichtgeschwindigkeit), so wird die Variation der Intensität als Funktion der Zeit dargestellt. Bei der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist dabei ein Verschiebeweg von ca. 3,4 cm ausreichend (zeitliche Verzögerung von bis zu 225 ps). Als Auflösung wurde ein Wert von $\Delta t = 0,33 \text{ ps}$ (bzw. $\Delta s = 50 \mu\text{m}$) gewählt.

5 Probencharakterisierung

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten BFO-Einkristalle sollen in diesem Kapitel näher vorgestellt werden. Dabei wird zuerst auf den Syntheseprozess der BFO-Proben eingegangen und anschließend wird deren Domänenzustand und die Richtung der spontanen Polarisierung bestimmt.

Die Proben dieser Arbeit wurden nicht im Hause der Universität Augsburg synthetisiert, sondern stammen zum Teil von Jens Kreisel (Universität Luxemburg) und teilweise von Michel Viret (Universität Paris-Saclay). Sowohl Jens Kreisel als auch Michel Viret stellten die BFO-Kristalle mithilfe der sogenannte *Flux-Methode* her. Die Ausgangsmaterialien sind in beiden Fällen fein geriebenes Bi_2O_3 - und Fe_2O_3 -Pulver. Diese werden gut vermischt und anschließend erhitzt, bis sich eine Schmelze formt. Wird die Schmelze wieder abgekühlt, so bilden sich phasenreine BiFeO_3 -Einkristalle mit teilweise zentimetergroßen Abmessungen. Die genauen Informationen zu dem Synthesevorgang von Jens Kreisel sind in Ref. [188] zu finden und die Informationen zum Herstellungsprozess von Michel Viret sind in Ref. [9] beschrieben.

Die Synthesevorgänge der beiden Kristallzüchter unterscheiden sich leicht in bestimmten Parametern, wie z.B. der Aufwärm- und Abkühlrate, in der maximalen Temperatur und auch leicht beim Mischungsverhältnis des Bismut- und Eisenoxidpulvers. Die BFO-Kristalle von Jens Kreisel besitzen nach dem Synthesevorgang ein eher kieselsteinförmiges Aussehen und die Proben von Michel Viret sind flache Plättchen mit einer Höhe von ca. $45\text{ }\mu\text{m}$ [siehe Abb. 5.1(a)-(b)]. Zur besseren Zuordnung werden die Proben folgendermaßen benannt: Die Kristalle von Jens Kreisel folgen dem Namen Kx.y und die Proben von Michel Viret bekommen die Bezeichnung Vx.y (mit $x = 1, 2, 3, \dots$ und $y = 1, 2, 3, \dots$).

Für die IR- und optischen Messungen in dieser Arbeit werden jedoch BFO-Kristalle mit einer Dicke von ca. $35\text{ }\mu\text{m}$ benötigt [18]: Dazu wurden die Kristalle mit etwas

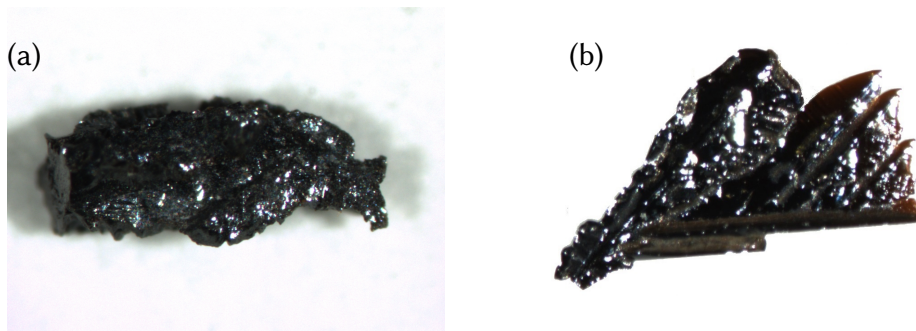


Abbildung 5.1: Diese Abbildung zeigt die *as-grown* BFO-Proben von Jens Kreisel (a) und von Michel Viret (b).

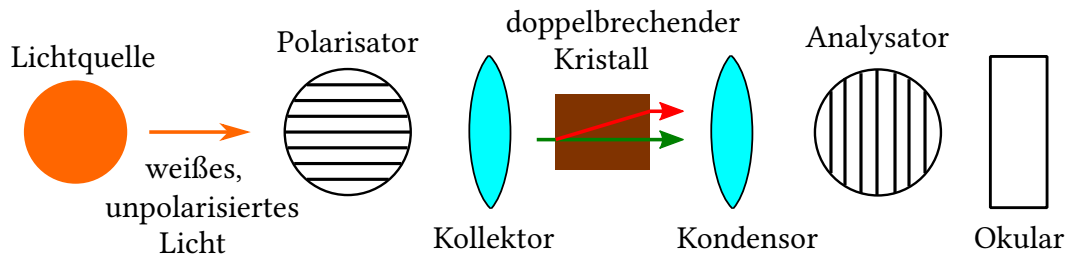


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung eines Transmissions-Polarisationsmikroskops in der AG Albrecht an der Universität Augsburg.

Bienenwachs auf ein Objektträgerglas fixiert und anschließend konnte mithilfe eines feinkörnigen Schleifpapiers die Oberfläche des BFO-Kristalls abgetragen werden [189]. Die Bestimmung der Probendicke geschah mithilfe eines Tesa- μ Hite Längenmessgerät der Firma Hexagon.

Wie bereits im Theorieteil kurz erwähnt, können ferroelektrische Materialien aus unterschiedlichen ferroelektrischen Domänen aufgebaut sein [43]. Die Bestimmung der Domänenstruktur erfolgte in dieser Arbeit mithilfe eines Polarisationsmikroskops der Firma Zeiss (Typ Axio Scope.A1) bei der AG Albrecht an der Universität Augsburg. Da das Schleifen die Domänen der Probe verändern kann, kann die Domänenbestimmung erst durchgeführt werden, wenn der Kristall die richtige Dicke besitzt [189]. Der schematische Aufbau eines Polarisationsmikroskops ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die wichtigsten Komponenten sind dabei zwei Polarisationsfilter (Polarisator und Analysator), die hinter einer Kontinuumslichtquelle platziert sind. In Abhängigkeit vom relativen Drehwinkel der beiden Polarisationsfilter fällt eine bestimmte Strahlungsintensität auf die Kamera ein: Stehen die Polarisationsrichtungen von Polarisator und Analysator senkrecht aufeinander, so kommt keine Strahlung zur Kamera, wohingegen bei der parallelen Einstellung die maximale Strahlungsintensität bei der Kamera angelangt.

Wird nun ein doppelbrechenden Eindomänenkristall zwischen Polarisator und Analysator platziert, so spaltet der Kristall das einfallende polarisierte Licht in einen ordentlichen und einen außerordentlichen Strahl auf. Die Polarisationsrichtung dieser beiden Teilstrahlen unterscheiden sich dabei. Je nach Analysatorwinkel wird eine Komponente der beiden Teilstrahlen vom Analysator blockiert und der andere Teilstrahl gelangt zum Okular.

Wird ein doppelbrechender Vieldomänenkristall zwischen die beiden Polarisationsfilter in Abb. 5.2 platziert, so besitzt jede Domäne eine eigene optische Achse [190]. Somit variiert auch je nach Domänenausrichtung die zugehörige Polarisationsrichtung und die Strahlungsintensität des ordentlichen und außerordentlichen Strahls. Die einzelnen Teilstrahlen werden vom Analysator dementsprechend unterschiedlich stark abgeschwächt und an der Kamera entsteht ein Hell-Dunkel-Bild. Dieses gibt die Domänenstruktur der Probe wieder. Neben dem einfachen Kontrastunterschied erscheint das Polarisationsbild eines anisotropen Kristalls auch oft in unterschiedlich bunten Farben. Grund hierfür sind konstruktive und destruktive Interferenzen, die sich hinter dem Analysator bilden.

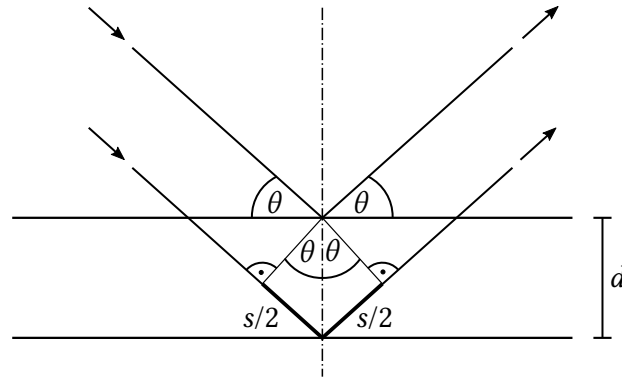


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Bragg-Bedingung. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [191].

Zur weiteren Probencharakterisierung werden auch Röntgenmessungen (Einkristallröntgendiffraktometrie) durchgeführt. Diese Messungen liefern neben den Gitterparametern auch Rückschlüsse auf die Orientierung der Einheitszelle im Kristall. Dadurch kann auf die elektrische Polarisationsrichtung der BFO-Kristalle geschlossen werden: Diese verläuft immer parallel zur pseudokubischen $[111]_{pc}$ -Richtung, bzw. parallel zur $[001]_{hex}$ -Richtung in der hexagonalen Darstellung von BFO [90]. Die Röntgenmessungen werden in dieser Arbeit nur an einkristallinen BFO-Proben durchgeführt. Bei vielkristallinen Proben würde sich lediglich ein Mittelwert der Domänenorientierung ergeben.

Im Folgenden wird kurz die Einkristallröntgendiffraktometrie vorgestellt. Grundlage dieser Technik ist die Bragg-Bedingung [192]:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (5.1)$$

mit d als Netzebenenabstand, λ ist die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung, n die Ordnung und θ beschreibt den Ein- bzw. Ausfallswinkel der Röntgenstrahlung. Diese Gleichung kann folgendermaßen interpretiert werden: Trifft die Röntgenstrahlung unter dem Winkel θ auf ein Kristallgitter, so wird die Strahlung unter demselben Winkel von den Atomen reflektiert. Ist der Gangunterschied s zwischen zwei Atomebenen mit dem Abstand d ein geradzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ , können die reflektierten Röntgenstrahlen konstruktiv miteinander interferieren und es bildet sich unter dem Winkel θ ein Intensitätsmaximum aus (siehe Abb. 5.3).

Die Einkristallröntgendiffraktometrie kann besonders anschaulich mithilfe der Ewald-Konstruktion dargestellt werden (siehe Abb. 5.4). Die Bragg-Bedingung ist immer dann erfüllt, wenn neben dem Ursprung O des reziproken Gitters noch weitere reziproke Gitterpositionen die Ewaldkugel schneiden [191]. Dies kann künstlich erzwungen werden, indem das reziproke Gitter um den Punkt O gedreht wird, sodass sich die reziproken Gitterpositionen nacheinander auf der Ewaldkugel abbilden. Die Drehung des reziproken Gitters kann einfach als eine Rotation des realen Kristalls um den Punkt K aufgefasst werden.

Die Einkristallröntgendiffraktometrie in dieser Arbeit wurden von Marcel

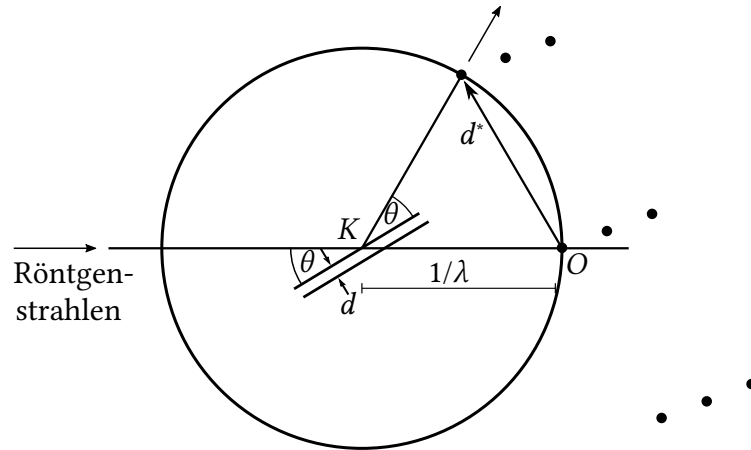


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion. Diese Zeichnung ist angelehnt an Ref. [191].

Vöst (M.Sc.) von der AG Scherer an der Universität Augsburg durchgeführt und ausgewertet. Zum Einsatz kam ein SMART APEX II Diffraktometriegerät der Firma Bruker mit einer I μ S-Fokusquelle der Firma Incoatec mit $\lambda = 0,560\,87\,\text{\AA}$ (Ag-K α -Strahlung). Als Detektor wurde ein APEX II CCD verwendet.

In den Abb. 5.5 bis 5.7 sind die in dieser Arbeit verwendeten Proben dargestellt. Bei der Probe K1.1 (siehe Abb. 5.5) handelt es sich um den Kristall, der bereits von Burkert *et al.* [18] bei vorangegangenen Photostruktionsmessungen verwendet wurde. Die lateralen Abmessungen der Probe betragen $1,1\,\text{mm} \times 0,5\,\text{mm} \times 35\,\mu\text{m}$ (Länge \times Breite \times Höhe). In Abb. 5.5(a) ist dessen Mikroskopaufnahme dargestellt. Die eingezeichneten Kreise (beschriftet mit „1“, „2“ und „3“) zeigen die in Kapitel 7 verwendeten IR-Messspots an. Das rechte Photo [siehe Abb. 5.5(b)] wurde während der Polarisationsmikroskopie aufgenommen. Dabei sind auf der BFO-Probe unterschiedlich rot-orange Bereiche zu erkennen. Diese stellen die verschiedenen ferroelektrischen Domänen dar, weshalb dieser Kristall als eine vieldomänige Probe identifiziert wurde.

In Abb. 5.6(a) ist das normale Mikroskopiebild der Probe K2.2 dargestellt. Diese besitzt laterale Abmessungen von $0,9\,\text{mm} \times 0,35\,\text{mm} \times 39\,\mu\text{m}$. Der grüne Kreis stellt die Messposition der IR-Messungen dar (siehe Kapitel 7). Bei diesem Kristall handelt

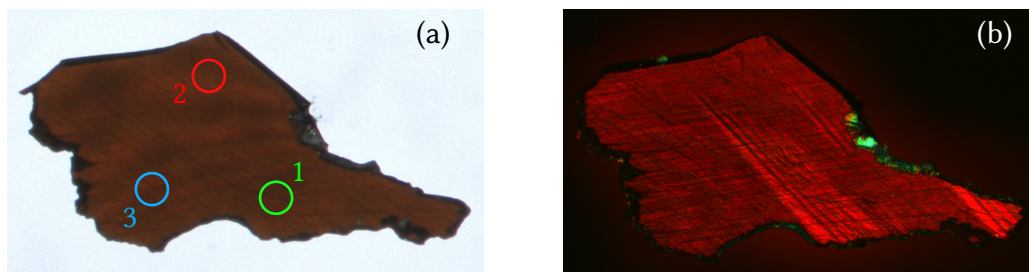


Abbildung 5.5: Die Photos in dieser Abbildung zeigen die BFO-Probe K1.1 unter einem normalen Mikroskop (a) und unter einem Polarisationsmikroskop (b). Die Kreise in (a) zeigen die Messpositionen der IR-Messungen. Im Bild (b) sind die ferroelektrischen Domänen der Probe K1.1 durch die farbigen Bereiche klar zu erkennen.

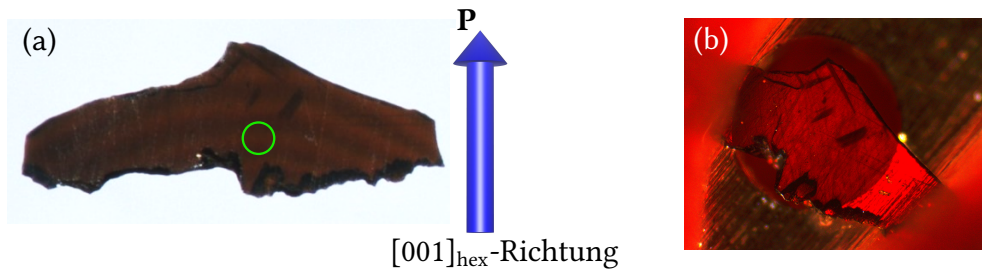


Abbildung 5.6: Diese Abbildung zeigt in (a) ein normales Mikroskopiebild der BFO-Probe K2.2 und in (b) ist das zugehörige Polarisationsmikroskopiebild dargestellt. Der grüne Kreis in (a) zeigt die Messposition während der IR-Messungen. Der blaue Pfeil gibt die Richtung der ferroelektrischen Polarisation an. Diese verläuft parallel zur Oberfläche der Probe. Das Polarisationsmikroskopiephoto in (b) zeigt den einkristallinen Charakter dieser Probe. Dieses Bild ist entstanden, als die Probe noch auf einer Lochfolie (Tieftemperatur-Probenhalter) aufgeklebt war.

es sich um eine Einkristallprobe, da im Polarisationsmikroskopiebild keine unterschiedlich farbigen Bereiche zu erkennen sind [siehe Abb. 5.6(b)]. Dieses Photo wurde aufgenommen, als die Probe noch auf einem Lochgitter aufgeklebt war. Die etwas dunkleren Bereiche im Zentrum der Probe sind lediglich Kratzer und deuten keine anderen Domänenorientierungen an. Wie schon erwähnt, verläuft die elektrische Polarisationsrichtung in BFO parallel zur kristallographischen $[001]_{\text{hex}}$ -Richtung in der hexagonalen Darstellung. Die Einkristallröntgendiffraktometrie liefert die Information, dass der Kristall so gewachsen ist, dass die $[001]_{\text{hex}}$ -Richtung und damit die Polarisationsrichtung parallel zur Oberfläche der Probe verläuft (siehe den blau eingezeichneten Pfeil in Abb. 5.6). Aus der Röntgendiffraktometriemessung konnten außerdem noch die hexagonalen Gitterparameter mit $a_{\text{hex}} = (5,5831 \pm 0,0012) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = (13,8786 \pm 0,0033) \text{ \AA}$ und das entsprechende Volumen der Einheitszelle mit $V_{\text{hex}} = (374,646 \pm 0,249) \text{ \AA}^3$ bestimmt werden. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung zur Literatur [9, 76, 108, 193, 194].

Die Abb. 5.7 zeigt die normale Mikroskopaufnahme der Probe V3.1, wobei die dunklen Linien wieder auf Kratzer oder auf Unebenheiten der Probe zurückzuführen sind. Die

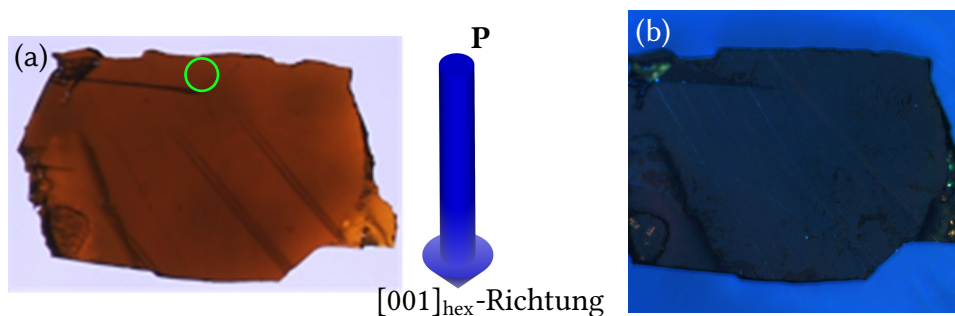


Abbildung 5.7: Das Photo in (a) ist eine normale Mikroskopaufnahme der BFO-Probe V3.1 und (b) stellt das entsprechende Polarisationsmikroskopiebild dar. Auch hier zeigt der grüne Kreis in (a) die Messposition während der IR-Messungen. Die Richtung der ferroelektrischen Polarisation gibt ebenfalls der blaue Pfeil an, der schräg nach unten zeigt und im Vergleich zur Probe K2.2 nicht parallel zur Probenoberfläche verläuft. Die Probenfarbe in (b) ist ebenfalls konstant und deutet auf eine Einkristallprobe hin.

lateralen Abmessungen betragen bei diesem Kristall $0,4 \text{ mm} \times 0,8 \text{ mm} \times 40 \text{ }\mu\text{m}$. Der grüne Kreis zeigt die in Kapitel 7 verwendete IR-Messposition an. Auch dieser Kristall liegt in der Eindomänenkonfiguration vor. Die elektrische Polarisationsrichtung (also die $[001]_{\text{hex}}$ -Richtung in der kristallographischen Darstellung) wurde wiederum über die Einkristallröntgendiffraktometrie gefunden. Der blau eingezeichnete Pfeil gibt die Richtung der elektrischen Polarisation an (diese verläuft schräg nach unten und ist nicht parallel zur Probenoberfläche). Die Gitterparameter der Probe V3.1 betragen $a_{\text{hex}} = (5,5839 \pm 0,0033) \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = (13,8794 \pm 0,0082) \text{ \AA}$ und das zugehörige Volumen der Elementarzelle besitzt einen Wert von $V = (374,784 \pm 0,650) \text{ \AA}^3$. Diese Werte passen ebenfalls gut mit den Literaturwerten überein [9, 76, 108, 193, 194]. Die Gitterparameter von K2.2 und V3.1 sind auch untereinander in guter Übereinstimmung.

6 Ausschluss einer photo-induzierten Probenerwärmung

Wird Materie mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt, so kann sich diese durch die Illumination erwärmen. Dieses Kapitel soll beweisen, dass die verwendete Illuminationsleistung nicht ausreicht, um den BFO-Kristall zu erwärmen. Dies wird auf zwei unterschiedliche Arten gezeigt: Zum Einen kommen dabei FIR-Messungen zum Einsatz und zum Anderen soll die Probenerwärmung anhand von pump-probe-Messungen ausgeschlossen werden.

6.1 FIR-Messungen

Mithilfe von FIR-Messungen können infrarot-aktive Gitterschwingungen von Ionenkristallen untersucht werden. Die Phononenbreite gibt dabei Hinweise auf die Temperatur der Probe. Im Folgenden sollen nun die Phononenspektren von BFO mit und ohne Laserbestrahlung verglichen werden. Erwärmt sich die Probe während der Laserillumination, so sollte sich dies in der Phononenbreite bemerkbar machen: Bei höheren Temperaturen vergrößert sich im Regelfall auch die Breite der Phononen. Für möglichst aussagekräftige Ergebnisse werden die FIR-Messungen temperaturabhängig durchgeführt. Somit kann das temperaturabhängige Verhalten jeder Phononenmode genau nachverfolgt werden. Die Illumination mit Laserlicht geschieht dabei mit dem bereits vorgestellten MBL-III-473-Laser ($P = 23,5 \text{ mW}$, Beleuchtungsdurchmesser von $1,2 \text{ mm}$, $\lambda = 473 \text{ nm}$ [166]). Die ausgesendete Energiedichte beträgt damit ca. 21 mW/mm^2 .

Die FIR-Messungen wurden dabei in Reflexion durchgeführt: Für Transmissionsmessungen sind die vorliegenden Proben im FIR-Bereich nicht transparent genug. Für diese Messungen kam die Probe K2.2 zum Einsatz [Messspot: siehe Abb. 5.6(a)] und als Referenz diente ein selbstbedampfender, kleiner Goldspiegel (für nähere Informationen zur Bedampfungsanlage siehe Ref. [195]). Die Probe und der Spiegel wurden für diese Messungen in einen Durchflussskryostaten (Typ Mikro) der Firma CryoVac platziert. Ein FIR-durchlässiges Polypropylen-Fenster schloss dabei den Kryostaten ab. Während der Messung evakuierte eine angeschlossene Vakuumpumpe den Kryostaten auf ca. 10^{-6} mbar bis 10^{-7} mbar . Dieses Schutzvakuum verhindert zum Einen, dass ein Wärmeaustausch zwischen dem Kryostat und der äußeren Umgebung stattfindet. Zum Anderen garantiert es auch, dass sich innerhalb des Kryostaten keine (Luft-)Feuchtigkeit befindet. Diese würde sich unterhalb von 0°C im Kryostaten und damit auch auf der Probe als Eisschicht niedersetzen, was die Messergebnisse verfälschen könnte. Zusätzlich befindet sich im Kryostat noch ein

Heizer und zwei Temperatursensoren, die an einen Temperaturkontroller (LakeShore 340) angeschlossen sind. Dieser beinhaltet einen PID-Regler (*proportional-integral-derivative controller*), der über einen langen Zeitraum eine konstante Temperatur im Kryostaten garantiert. Die Temperatur schwankte bei den Messungen dabei um maximal ± 1 K. Mithilfe einer zweiten Pumpe wird flüssiges Helium aus einem Reservoir durch den Kryostaten geleitet. Über ein manuell verstellbares Ventil kann die Durchflussmenge des Heliums geregelt werden. Am Ende wird das warme Heliumgas wieder in die zentrale Heliumverflüssigung eingespeist. In 25 K-Schritten wurde sowohl das Einkanalspektrum des Spiegels, als auch das Einkanalspektrum der Probe (jeweils mit und ohne Laserbestrahlung) bestimmt.

Die FIR-Reflexionsspektren ohne Laserbestrahlung sind in Abb. 6.1 von 100 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} ($\approx 12\text{ meV}$ bis 81 meV) mit einem vertikalen Offset dargestellt. Der Verlauf des hier gemessenen Raumtemperaturspektrums stimmt dabei gut mit den Reflexionsspektren der Literatur überein [196, 197]. Mit fallenden Temperaturen werden die Peaks schmäler und die Positionen der Phononen ändern sich leicht. Die Phononenanzahl verändert sich während des Abkühlzykluses nicht, da BFO keinen strukturellen Phasenübergang unterhalb von Raumtemperatur besitzt [113]. Das Spektrum bei der niedrigsten Temperatur (20 K) passt ebenfalls gut mit der Literatur überein [196, 197]. Im Bereich um $\text{ca. } 210\text{ cm}^{-1}$ sind deutliche Fabry-Perot-Interferenzen zu erkennen, die sich mit abnehmenden Temperaturen verstärken. Das ist ein Hinweis, dass die Probe in diesem Bereich teiltransparent ist. Die Reflexionsspektren sind somit erst oberhalb der Fabry-Perot-Oszillationen vertrauenswürdig

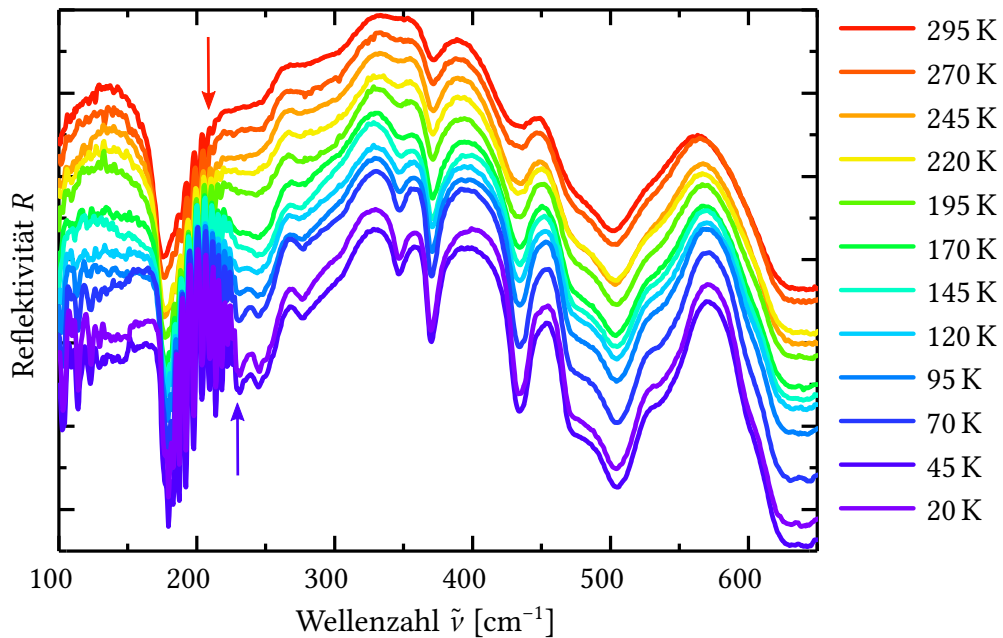


Abbildung 6.1: Diese Abbildung zeigt die gemessenen FIR-Reflexionsspektren von BiFeO_3 (Probe K2.2) während eines Abkühlzykluses von 295 K bis 20 K. Zur besseren Übersicht sind die Spektren dabei mit einem vertikalen Offset dargestellt. Die eingezeichneten Pfeile markieren für das Raumtemperaturspektrum (roter Pfeil) und das Spektrum bei der niedrigsten Temperatur (violetter Pfeil) das Ende der jeweiligen Fabry-Perot-Oszillationen. An diese Position wird auch die niederenergetische Extrapolation an das Spektrum angefügt.

(markiert mit den beiden Pfeilen).

Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt, ist die Bestimmung der Phononenparameter anhand der optischen Leitfähigkeit σ_1 deutlich einfacher als über die Reflektivität. Um ein vertrauenswürdiges Ergebnis der numerischen Berechnung von σ_1 zu erhalten (siehe die Kramers-Kronig-Relationen in Abschnitt 4.1.1), müssen die Reflexionsspektren in einem breiten Spektralbereich vorliegen ($\tilde{\nu} \rightarrow 0$ und auch $\tilde{\nu} \rightarrow +\infty$). Deshalb wurde noch zusätzlich das Raumtemperaturreflexionsspektrum von BFO im MIR-, NIR- und VIS-Bereich (bis $20\,000\text{ cm}^{-1} \approx 2,48\text{ eV}$) gemessen. Als Referenz diente in diesem Bereich ein Aluminiumspiegel. Das so bestimmte MIR-,

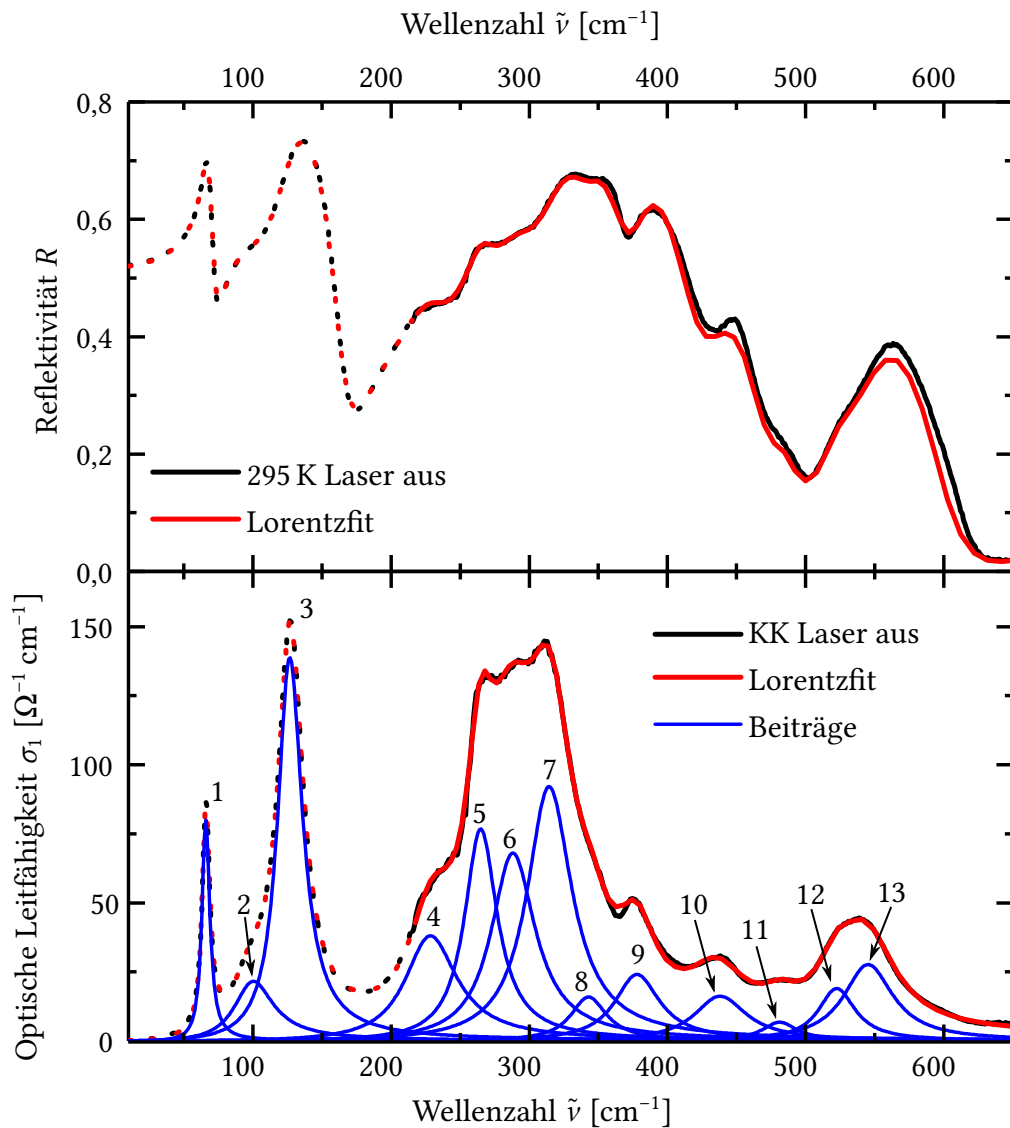


Abbildung 6.2: (a) Das Reflexionsspektrum von BFO bei Raumtemperatur (schwarzes Spektrum). Das rote Spektrum stellt den Fit mittels Lorentzfunktionen dar. Der gestrichelte Bereich stellt dabei die Extrapolation dar und die durchgezogene Linie repräsentiert die tatsächlich gemessenen Daten. (b) Die aus der Kramers-Kronig-Relation berechnete optische Leitfähigkeit σ_1 (schwarzes Spektrum). Auch hier stellt das rote Spektrum den entsprechenden Gesamtfitt dar und die blauen Kurven sind die einzelnen Lorentzbeiträge.

NIR- und VIS-Spektrum wurde an jedes FIR-Spektrum zwischen 295 K und 20 K mithilfe einer kleinen Brücke angefügt. Die Extrapolation für noch höhere Energien (bis zu $4 \times 10^8 \text{ cm}^{-1} \approx 3 \times 10^4 \text{ eV}$) wurde mithilfe des frei erhältlichen Softwarepakets von D. Tanner [198] berechnet. Das Programm simuliert anhand der chemischen Formel und dessen Massendichte das entsprechende Reflexionsspektrum im Röntgenbereich.

Im niederenergetischen Bereich von 0 cm^{-1} bis zum Ende der Fabry-Perot-Oszillationen (ca. 220 cm^{-1}) wurde jedes Spektrum mit drei Phononen (drei Lorentzpeaks) extrapoliert, wobei die Positionen der extrapolierten Phononen aus der Literatur [196, 197] entnommen wurden. Wie von der Gruppentheorie vorhergesagt, besitzt damit jedes Reflexionsspektrum 13 IR-aktive Phononenmoden [197]. Die $R3c$ -Phase enthält insgesamt 18 Moden, die aufgeteilt werden in $4A_1 + 5A_2 + 9E$ Moden. Die A_1 -Moden sind dabei entlang der c_{pc} -Achse zu beobachten und die E-Moden bewegen sich in der $x_{\text{pc}} - y_{\text{pc}}$ -Ebene [199]. Beide Phononenmoden sind sowohl Raman- als auch IR-aktiv, wohingegen die A_2 -Moden weder über Raman- noch über IR-Messungen zugänglich sind [199]. Das so erhaltene FIR-Reflexionsspektrum bei Raumtemperatur ist in Abb. 6.2(a) von 0 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} dargestellt (schwarzes Spektrum).

Ein ebenfalls von D. Tanner entwickeltes Programm [198] führt die Berechnung der Kramers-Kronig-Relation durch. Die Abb. 6.2(b) zeigt die aus dem Raumtemperaturspektrum berechnete optischen Leitfähigkeit σ_1 (schwarzes Spektrum). In diesem Spektrum sind nun die einzelnen Anregungen als Peaks zu erkennen. Jeder Peak stellt dabei im Bereich von 0 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} eine Phononenmode dar. Die optische Leitfähigkeit in diesem Bereich wurde entsprechend mithilfe von 13 Lorentzfunktionen simuliert (rotes Spektrum). Die blauen Kurven stellen dabei die einzelnen Beiträge dar. Zur Selbstkontrolle wurde dieser Fit auch gleichzeitig auf das Reflexionsspektrum angewendet [rotes Spektrum in Abb. 6.2(a)]. Die Simulation passt dabei sowohl für die Reflexionsdaten als auch für die berechnete optische Leitfähigkeit σ_1 gut überein. In Tabelle 6.1 sind die so ermittelten Phononenpositionen bei der Raumtemperaturmessung aufgelistet. Zusätzlich enthält die Tabelle auch noch die Phononenpositionen bei Raumtemperatur aus der Literatur. Diese wurden ebenfalls mittels Infrarotspektroskopie ermittelt. Die Phononenpositionen von Kamba *et al.* [196] enthalten ebenfalls 13 IR-aktive Phononen ($9E + 4A_1$): Diese Messungen wurden an BiFeO_3 -Pulverproben durchgeführt. Lobo *et al.* [197] entdeckte mittels polarisierter IR-Strahlung an BFO-Einkristallen hingegen nur die neun E-Phononenmoden. Da die Messungen der vorliegenden Arbeit mit unpolarisiertem Licht durchgeführt wurden, sind sowohl die E- als auch die A_1 -Phononenmoden beobachtbar. Die Werte der ersten drei Phononen sind dabei in Klammern gesetzt, da diese zur Extrapolation aus der Literatur übernommen wurden und deshalb nicht aus der hier durchgeführten Messung stammen. Beim Vergleich der Phononenpositionen dieser Arbeit mit den Werten von Kamba *et al.* [196] sind im Allgemeinen gute Übereinstimmungen zu erkennen: Die Abweichungen überschreiten kein einziges Mal den Wert von 10 cm^{-1} . Allerdings konnte in dieser Arbeit kein Hinweis auf das Phonon bei $170,3 \text{ cm}^{-1}$ gefunden werden. Dafür wurde aber eine Mode bei $288,2 \text{ cm}^{-1}$ entdeckt, die Kamba *et al.* nicht fand. Werden die Werte von Lobo *et al.* [197] mit den Positionen von dieser Arbeit verglichen, so ist ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung zu beobachten. Die größte Positionsabweichung kann beim Phonon mit der Nummer sechs mit ca. 14 cm^{-1} angegeben werden. Interessanterweise fand

Phonon	Diese Arbeit Pos. [cm^{-1}]	Kamba et al. [196] Pos. [cm^{-1}]	Symm.	Lobo et al. [197] Pos. [cm^{-1}]	Symm.
1	(65,9)	71,9	E	66	E
2	(100,4)	99,4	E		
3	(126,7)	134,6	A_1	126	E
		170,3	A_1		
4	228,5	228,0	A_1	240	E
5	264,9	262,8	E	262	E
6	288,2			274	E
7	314,4	310,5	E		
8	342,9	345,1	E	340	E
9	378,0	369,2	E	375	E
10	438,1	433,1	A_1	433	E
11	481,2	472,5	E		
12	522,5	521,1	E	521	E
13	545,2	554,9	E		

Tabelle 6.1: Diese Tabelle zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Phononenpositionen bei Raumtemperatur. Zusätzlich sind noch die Raumtemperaturpositionen, sowie die dazugehörige Phononensymmetrie aus der Literatur mit angegeben.

Lobo *et al.* bei 274 cm^{-1} ein Phonon, das mit der Mode bei $288,2 \text{ cm}^{-1}$ dieser Arbeit übereinstimmen könnte. Auch Lobo *et al.* berichtet in der Umgebung von $170,3 \text{ cm}^{-1}$ über kein Phonon. Dies ist auf den ersten Blick wenig verwunderlich, da dieses Phonon mit einer A_1 -Symmetrie angegeben ist. Allerdings passen die Symmetrien von Lobo *et al.* und Kamba *et al.* nicht immer überein.

Im Folgenden soll nun der Einfluss der Laserbestrahlung auf die FIR-Spektren betrachtet werden. Als Beispiel ist in Abb. 6.3 das FIR-Reflexionsspektrum von BFO mit Laserillumination (rotes durchgezogenes Spektrum) und ohne Laserbestrahlung (blaues durchgezogenes Spektrum) bei Raumtemperatur dargestellt. Beide Spektren haben denselben Verlauf und es sind auf den ersten Blick keinerlei Veränderungen durch die Laserbestrahlung zu erkennen. Für eine qualitativere Analyse wurde ebenfalls für die Spektren mit Laserbestrahlung die optische Leitfähigkeit σ_1 berechnet. Die beiden gestrichelten Linien zeigen die für die Kramers-Kronig-Relation benötigte niederenergetische Extrapolation. Die Extrapolation wurde jeweils für das laserbestrahlte und das nicht-laserbestrahlte Spektrum soweit wie möglich gleich gewählt. Bei höheren Energien wurde ebenfalls wieder dieselbe MIR+NIR+VIS+Xray-Extrapolation verwendet.

Die im FIR berechnete optische Leitfähigkeit σ_1 des laserbestrahlten Spektrums bei Raumtemperatur ist in Abb. 6.4 zusammen mit der nicht-bestrahlten optischen Leitfähigkeit abgebildet. Beide Spektren ähneln sich wiederum, wobei das laserbestrahlte Spektrum im Bereich von 250 cm^{-1} und bei 300 cm^{-1} etwas verrauschter ist. Es handelt sich hierbei vermutlich um Fluktuationen im Bolometer [die laserbestrahlten Spektren bei niedrigeren Temperaturen enthalten dieses Rauschen nicht, siehe die roten Spektren in Abb. 6.5(a)-(d)]. Die optische Leitfähigkeit mit Laserbestrahlung wurde in analoger Weise zu den nicht-bestrahlten Spektren simuliert. In Tabelle 6.2

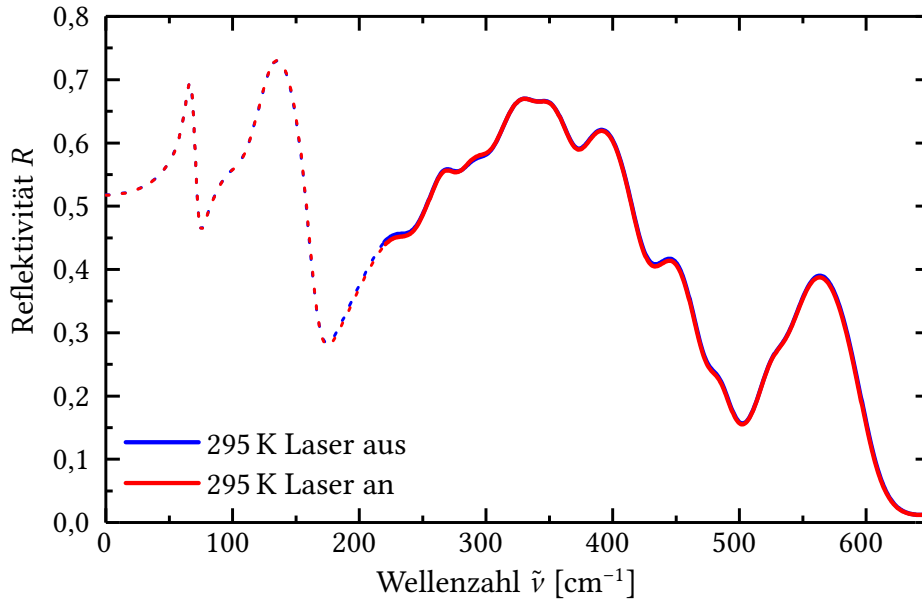


Abbildung 6.3: Reflexionsspektren von BFO bei Raumtemperatur: Das blaue Spektrum wurde ohne Laserbestrahlung aufgenommen und das rote Spektrum stammt von BFO mit Laserillumination. Die gestrichelten Linien im Bereich von 0 cm^{-1} bis 220 cm^{-1} stellen die niederenergetische Extrapolationen dar.

sind die Phononenpositionen der Raumtemperaturmessung, sowie die Dämpfung der jeweiligen Mode mit und ohne Laserbestrahlung angegeben.

Auf die Angabe der Parameter der ersten drei Phononen wurde verzichtet, da diese aus der Extrapolation stammen. Die Positionen der restlichen zehn Phononen weichen während der Laserbestrahlung nur um maximal $0,1 \text{ cm}^{-1}$ voneinander ab.

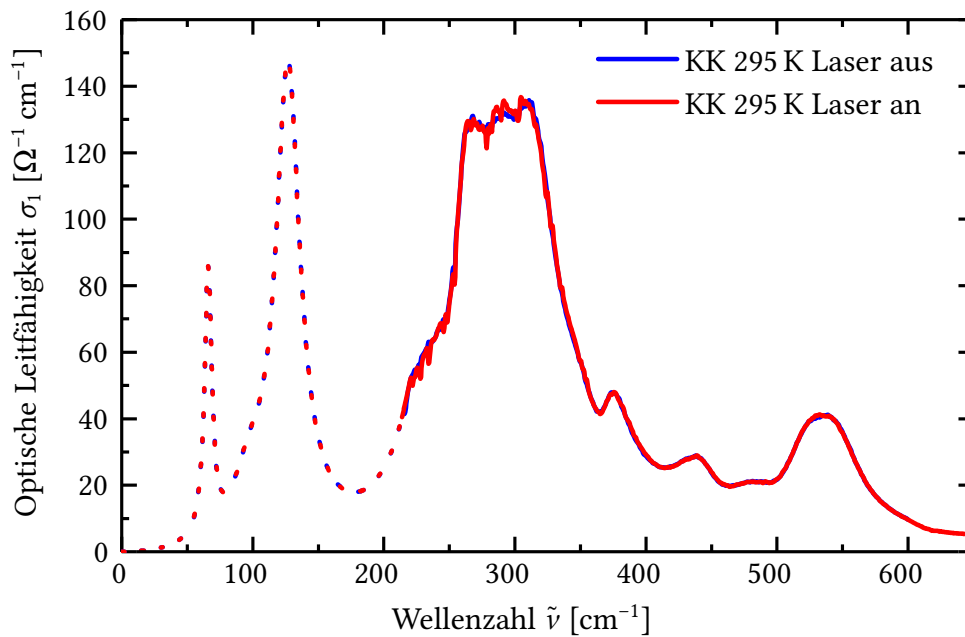


Abbildung 6.4: Die optische Leitfähigkeit von BFO mit und ohne Laserbestrahlung. Der niederenergetische Bereich von 0 cm^{-1} bis 215 cm^{-1} stammt aus der Extrapolation.

Phonon	Ohne Laserbestrahlung		Mit Laserbestrahlung	
	Pos. [cm^{-1}]	Dämpf. [cm^{-1}]	Pos. [cm^{-1}]	Dämpf. [cm^{-1}]
4	228,5	45,6	228,5	45,6
5	264,9	28,7	264,9	28,7
6	288,2	38,6	288,2	37,1
7	314,4	39,3	314,4	39,3
8	342,9	31,6	342,9	31,6
9	378,0	39,5	378,0	39,5
10	438,1	45,9	438,0	45,9
11	481,2	31,3	481,2	31,3
12	522,5	32,3	522,5	32,3
13	545,2	43,3	545,2	43,3

Tabelle 6.2: Diese Tabelle zeigt die aus den Fits erhaltenen Phononenpositionen, sowie die dazugehörige Dämpfung mit und ohne Laserbestrahlung.

Wie bereits erwähnt, sollte sich eine laserinduzierte Temperaturerhöhung in der Phononenbreite bemerkbar machen: Im Regelfall nimmt mit abnehmenden Temperaturen auch die Breite der Phononen ab. Beim Vergleich der Phononenbreiten mit und ohne Laserbestrahlung ist zu erkennen, dass nur beim Phonon mit der Nummer sechs ein geringer Unterschied von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ besteht: Allerdings ist die Dämpfung des Phonons mit Laserbestrahlung sogar etwas kleiner als ohne Laserbestrahlung. Dies ist vermutlich der größeren Unsicherheit durch das stärkere Rauschen in diesem energetischen Bereich geschuldet. Alle anderen Phononenmoden stimmen sehr gut mit den ermittelten Werten ohne Laserbestrahlung überein. Bei Raumtemperatur kann damit geschlossen werden, dass der hier verwendete Laser die Probe nicht erwärmt.

Um sicherzugehen, dass der Laser die Probe auch bei niedrigeren Temperaturen nicht erwärmt, wurden die Phononenparameter noch bei 170 K, 95 K, 45 K und 20 K bestimmt. Das Spektrum der optischen Leitfähigkeit bei diesen Temperaturen ist mit und ohne Laserbestrahlung in Abb. 6.5(a)-(d) dargestellt. In diesen Abbildungen wurde ebenfalls auf die Darstellung der extrapolierten Phononen unterhalb von 200 cm^{-1} verzichtet. Wie auch im Reflexionsspektrum werden mit abnehmenden Temperaturen die Phononen zunehmend schmaler. Der Verlauf der optischen Leitfähigkeit unterscheidet sich mit und ohne Laserbestrahlung nur minimal im spektralen Bereich um 300 cm^{-1} . Mit abnehmenden Temperaturen verstärkt sich dies leicht. Im restlichen Spektralbereich sind keine Änderungen zwischen den Spektren mit und ohne Laserbestrahlung zu erkennen. Alle in Abb. 6.5 gezeigten Spektren wurden ebenfalls mit dem Lorentzmodell gefittet.

Die Dämpfung γ der einzelnen Phononenmoden ist in Abb. 6.6 graphisch dargestellt. Zur besseren Übersicht ist dabei immer die Dämpfung von zwei Phononenmoden [jeweils mit Laserbestrahlung (rote Symbole) und ohne Laserbestrahlung (blaue Symbole)] pro Schaubild als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Unsicherheit des Fits verringert sich dabei mit abnehmender Temperatur, da die einzelnen Phononen schmaler werden und damit die Dämpfungsfaktoren tendenziell auch kleiner werden. Die deutlichste Abweichung ist beim Phonon mit der Nummer sieben bei

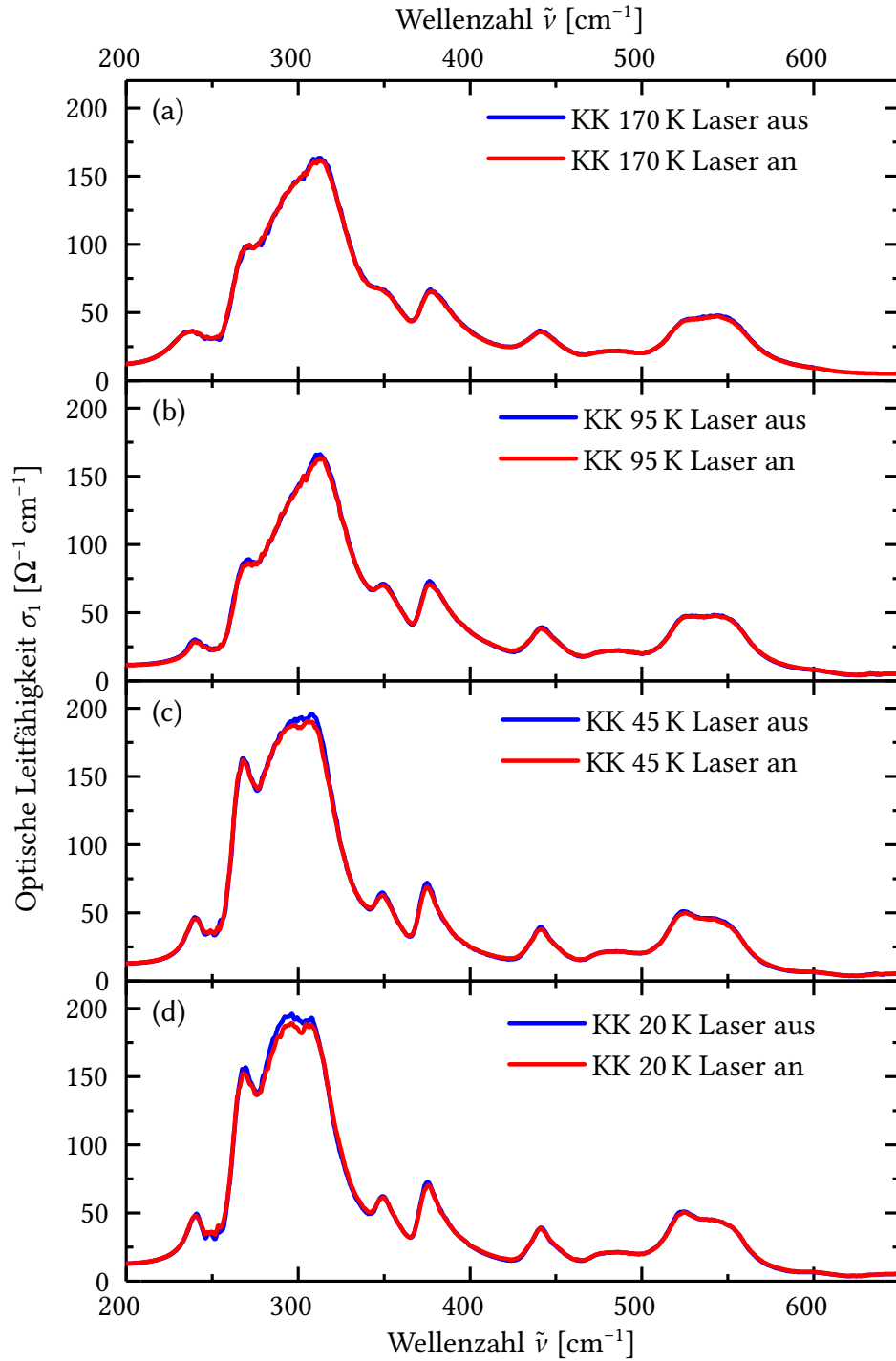


Abbildung 6.5: Die optische Leitfähigkeit von BFO mit und ohne Laserbestrahlung bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Extrapolation im niederenergetischen Bereich ist zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

der niedrigsten Temperatur zu erkennen: Auch hier ist der Dämpfungsfaktor γ mit der Laserbeleuchtung etwas kleiner als ohne Laserbestrahlung, was ebenfalls nicht für eine laserinduzierte Temperaturerhöhung spricht. Bei allen anderen Phononen ist keine Abhängigkeit von der Laserbestrahlung zu erkennen. Somit kann auch bei niedrigen Temperaturen ausgeschlossen werden, dass der Laser die Probe erwärmt.

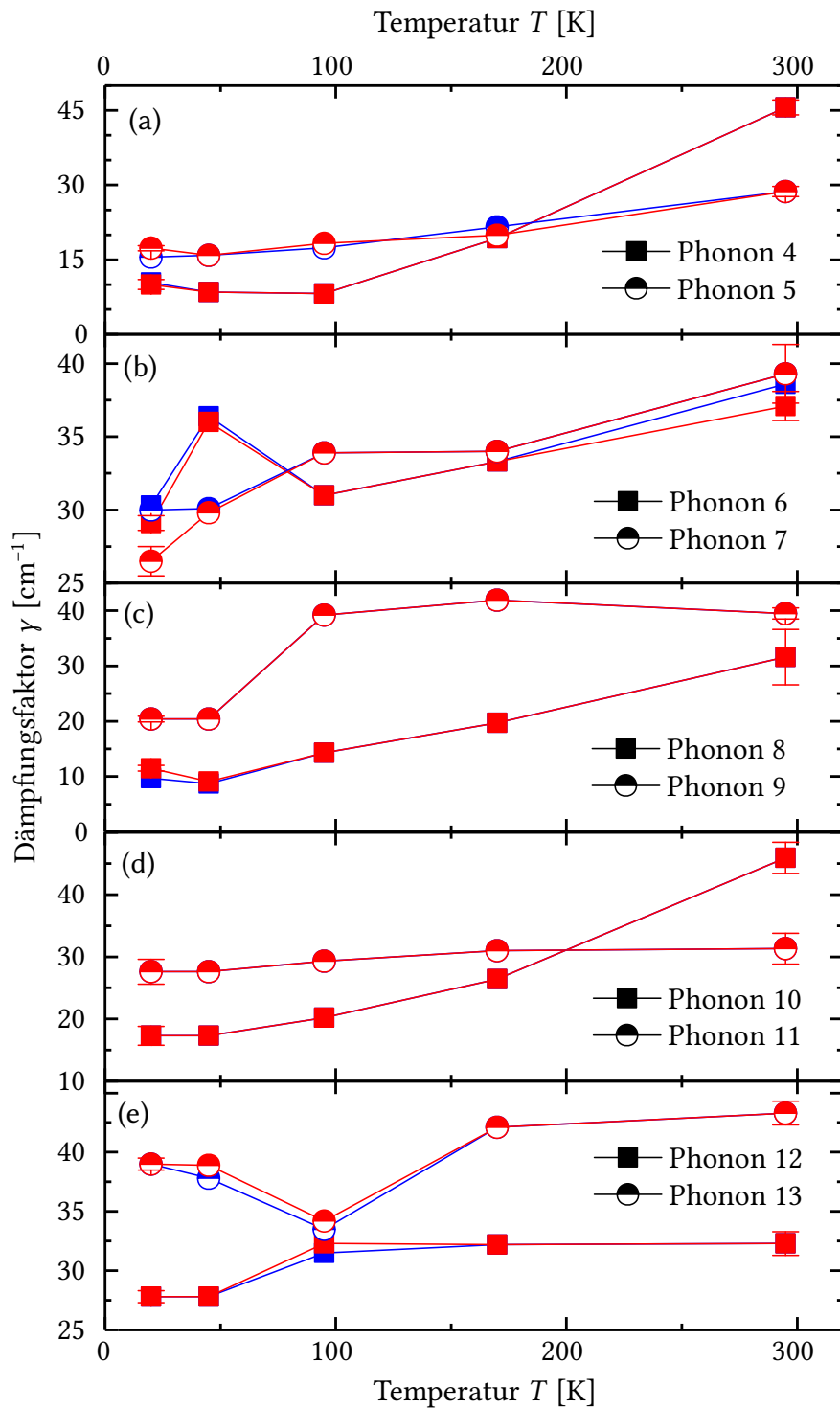


Abbildung 6.6: Dämpfungsfaktor γ der zehn gefundenen Phononen als Funktion der Temperatur. Die blauen Symbole stellen den Dämpfungsterm ohne Laserbestrahlung dar und die roten Symbole zeigen den Dämpfungsfaktor mit Laserbestrahlung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind pro Bild nur die Dämpfungsfaktoren von jeweils zwei Phononen dargestellt.

Dieses Ergebnis passt gut mit früheren Beobachtungen aus der Literatur überein: Bei vorangegangenen Ramanmessungen an BFO [200–203] wurde mit deutlich größeren Anregungsenergiegedichten gearbeitet. Auch dort kam es zu keiner laserinduzierten Temperaturerhöhung der BFO-Proben. Erst Bestrahlungsstärken in der Größenordnung von ca. 10^6 mW/mm^2 führen zu einer Erwärmung von BFO [204].

6.2 Pump-probe-Messungen

Mithilfe von pump-probe-Messungen kann die zeitliche Variation eines Signals studiert werden [185]. In diesem Unterkapitel wird dabei das Abklingverhalten eines zuvor optisch angeregten BFO-Kristalls untersucht. Anhand dieses Signals lässt sich abschätzen, ob sich die Probe durch die optische pump-Anregung erwärmt.

Die Messungen in diesem Unterkapitel und auch die zugehörige Datenanalyse wurden von Laura Krauß-Kodytek (M.Sc.) in der AG Betz an der Technischen Universität Dortmund durchgeführt.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass sich der zu untersuchende Energiebereich bei diesen pump-probe-Messungen auf nur eine einzige Wellenlänge (λ_{probe} , siehe Abschnitt 4.5) beschränkt. Somit muss im Vorfeld ein Laser ausgewählt werden, der den probe-Strahl mit der gewünschten Wellenlänge aussendet (siehe Abb. 4.14). Über dessen Frequenzverdoppelung am BBO ist damit auch die Wellenlänge des pump-Strahls fest definiert.

Während der optischen Anregungen mit grünem Laserlicht ($\lambda = 532 \text{ nm}$) bilden sich in BFO drei zusätzliche Absorptionsfeatures in NIR-VIS-Bereich aus [18]. Diese Anregungen befinden sich bei 9805 cm^{-1} ($\approx 1,22 \text{ eV}$), $13\,372 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66 \text{ eV}$) und $17\,281 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,14 \text{ eV}$) [18]. Die erste Anregung besitzt eine spektrale Breite von ca. 3500 cm^{-1} : Das Feature beginnt bei ca. 8000 cm^{-1} ($\approx 992 \text{ meV}$) und endet bei ca. $11\,500 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,43 \text{ eV}$). Durch die Wahl eines probe-Strahls mit 1036 nm ($\approx 9653 \text{ cm}^{-1} \approx 1,20 \text{ eV}$), ergibt sich somit die Chance, das zeitliche Verhalten dieses photoinduzierten Absorptionsfeatures näher zu untersuchen. Die damit verbundene pump-Wellenlänge von 518 nm ist auch sehr nahe an der bereits erwähnten Anregungswellenlänge der Literatur ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

In Abb. 6.7 ist das entsprechende pump-probe-Signal (schwarze Linie) eines kleinen Splitterstücks der Probe K1.1 aufgezeigt. Zur besseren Darstellung wurde die zeitliche Transmissionsänderung $\Delta T(t)$ auf den Transmissionsgrad T_0 von BFO ohne optische Anregung normiert. Bei der Zeit $t = 0 \text{ ps}$ kommt der pump- und probe-Puls gleichzeitig am BFO-Kristall an. Kleinere Zeiten ($t < 0 \text{ ps}$) stellen hingegen das Signal vor der optischen pump-Anregung dar und die größeren Zeiten ($t > 0 \text{ ps}$) zeigen das optische Signal nach der pump-Anregung. Vor der optischen Anregungen ist ein leichtes Rauschen des Messsignals um den Nullpunkt zu erkennen (Größenordnung des Rauschens: $\approx \pm 1 \times 10^{-5}$). Sobald die optische Anregung stattfindet, bricht das Messsignal innerhalb von zwei Pikosekunden auf $\Delta T(t)/T_0 \approx -10 \times 10^{-5}$ ein. Danach steigt das Signal an und erreicht innerhalb von ca. 210 ps wieder das ursprüngliche Niveau von $\Delta T(t)/T_0 \approx 0$. Die Abnahme des Signals während der optischen Anregung ist konsistent mit den optischen Messungen von Burkert *et al.* [18]: Durch

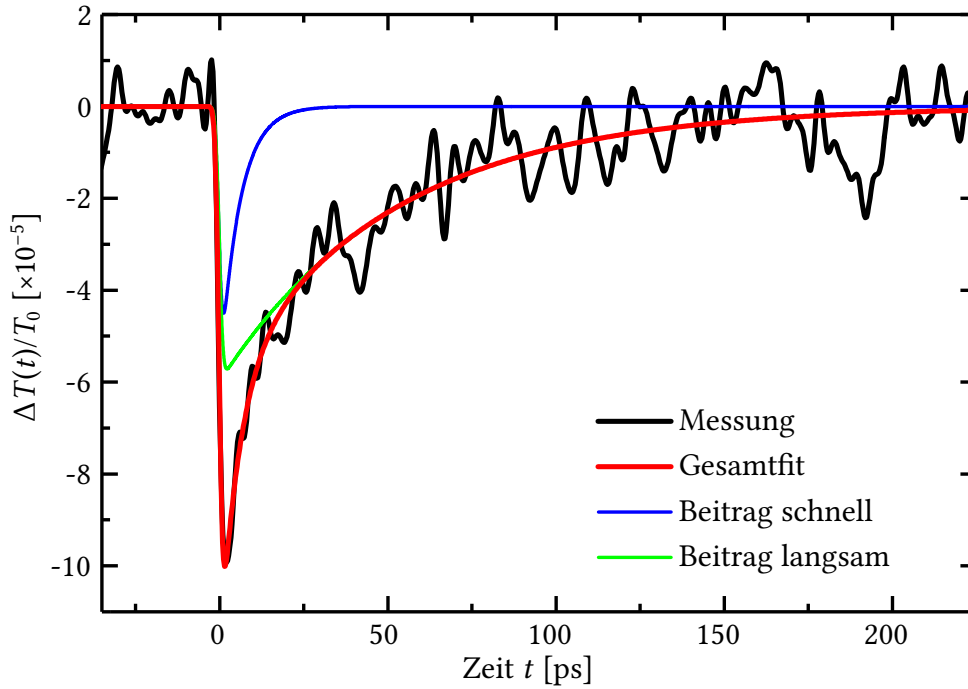


Abbildung 6.7: Normiertes, zeitliches Abklingverhalten eines bei $t = 0$ ps optisch angeregten BFO Kristalls (schwarze Linie). Zudem ist in rot der entsprechende Fit dargestellt und die blaue und grüne Kurve entsprechen den einzelnen Beiträgen.

die pump-Anregung steigt die optische Dichte A in den entsprechenden spektralen Bereichen von BFO. Folglich muss der zugehörige Transmissionsgrad T abnehmen.

Vorangegangene pump-probe-Messungen an BFO [111, 126, 205, 206] haben meist die zeitliche Änderung der Reflektivität $R(t)$ von BFO untersucht: Insgesamt sieht das Abklingverhalten des in Abb. 6.7 gezeigten Signals ähnlich zu den eben genannten Messungen in der Literatur aus (bei den Reflexionsmessungen steigt das Signal durch die optische Anregung an). Der Vollständigkeit halber sollte jedoch erwähnt werden, dass die Messungen aus der Literatur das zeitliche Signal bei meist 800 nm ($\approx 12\,500\text{ cm}^{-1} \approx 1,55\text{ eV}$) untersuchen. Diese Wellenlänge befindet sich damit schon im spektralen Bereich des nächsten Absorptionsfeatures.

Wie auch in der Literatur [205, 206] soll das in Abb. 6.7 abgebildete Signal als eine Faltung aus einer Gaußfunktion mit zwei exponentiell abfallenden Beiträgen aufgefasst werden. Die zwei Exponentialfunktionen beschreiben dabei das zeitliche Abklingen der Probe und die Gaußfunktion stellt die zeitliche Auflösung des Detektors dar [185, 207]. Nach dem Faltungssatz besitzt die Fitfunktion somit folgende Form [185, 206]:

$$\frac{\Delta T(t)}{T_0} = -\frac{1}{2} \left[\text{erf} \left(\frac{t - t_0}{t_{\text{rise}}} \right) + 1 \right] \left[A_1 \exp \left(-\frac{t - t_0}{t_1} \right) + A_2 \exp \left(-\frac{t - t_0}{t_2} \right) \right]. \quad (6.1)$$

Der erf-Operator beschreibt dabei die *Gaußsche Fehlerfunktion* mit folgender Definition [208]:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp [-(x')^2] dx'. \quad (6.2)$$

Der über Gleichung (6.1) gefundene Fit ist in Abb. 6.7 (rote Kurve) eingezeichnet und die entsprechenden Fitparameter sind in Tabelle 6.3 aufgelistet. Der Gesamtfit zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Signal. Der Parameter t_0 ist eine Überprüfung, ob pump- und probe-Strahl tatsächlich bei $t = 0$ gemeinsam an der Probe ankommen. Ist dies der Fall, so gilt $t_0 \approx 0$. Mittels Fit wurde t_0 auf $(-0,07 \pm 0,09)$ ps bestimmt. Da der Wert t_0 und dessen Unsicherheit ungefähr gleich groß sind, kann im Rahmen der Mess- und Fitgenauigkeit angenommen werden, dass pump- und probe-Strahl zeitgleich bei $t = 0$ ps ankommen. Die Größe t_{rise} gibt die zeitliche Breite der Stufenfunktion an und beträgt laut Fit $t_{\text{rise}} = (1,27 \pm 0,13)$ ps.

Die zwei Exponentialbeiträge besitzen jeweils eine Amplitude A_x , sowie eine Abklingkonstante t_x ($x = 1, 2$). Die erste Exponentialfunktion fällt mit einer Rate von $t_1 = (5,71 \pm 0,86)$ ps ab und ist damit deutlich schneller als der zweite Beitrag mit $t_2 = (52,62 \pm 2,04)$ ps. Die jeweiligen Amplituden A_1 und A_2 besitzen vergleichbare Werte (siehe Tabelle 6.3). Beide Exponentialfunktionen sind auch in Abb. 6.7 eingezeichnet (blaue und grüne Kurve). Die schnelle Abklingrate liegt dabei in derselben Größenordnung wie bei vorangegangenen zeitaufgelösten Messungen an BFO [126, 206]. Dieser Beitrag wird in der Literatur auf eine Wechselwirkung zwischen den angeregten Elektronen und Phononen zurückgeführt [126, 148, 205, 206]. Der langsame Beitrag liegt in derselben Größenordnung wie in Ref. [126] und wird in der Literatur für gewöhnlich mit Spin-Gitter-Wechselwirkungen assoziiert [205, 206].

Bei vorangegangenen pump-probe-Messungen an BFO [111, 205, 209] ist das Abklingverhalten oft noch mit einem periodischen Signal überlagert, was als akustische Phononen interpretiert wurde. Bei der vorliegenden Messung ist jedoch kein Hinweis auf ein periodisches Signal zu erkennen: Womöglich ist das Signal-Rausch-Verhältnis nicht ausreichend, um die Schwingungen darzustellen. Aber auch in der Literatur finden sich pump-probe-Messungen an BFO, die dieses periodische Signal nicht nachweisen können [111, 206].

Wie schon erwähnt, fällt das Signal innerhalb von ca. 210 ps wieder auf $\Delta T(t)/T_0 \approx 0$ zurück. Auch der Gesamtfit erreicht bei ca. 210 ps wieder das Niveau von ca. $\Delta T(t)/T_0 \approx 0$. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die pump-Anregung den BFO-Kristall erwärmt: Im Falle einer photoinduzierten Probenerwärmung sollte das Messsignal frühestens im Nanosekundenbereich wieder auf ungefähr $\Delta T(t)/T_0 \approx 0$ abfallen [126]. Die im Pikosekundenbereich gefundenen Abklingraten sind mit einer

t_0 [ps]	t_{rise} [ps]	A_1	t_1 [ps]	A_2	t_2 [ps]
$-0,07 \pm 0,09$	$1,27 \pm 0,13$	$6,1 \pm 0,5$	$5,71 \pm 0,86$	$6,0 \pm 0,2$	$52,62 \pm 2,04$

Tabelle 6.3: Diese Tabelle zeigt die Fitparameter der pump-probe Messung.

Temperaturänderung somit nicht vereinbar. Damit kann ausgeschlossen werden, dass sich die BFO-Probe durch eine pump-Anregung mit der Leistungsdichte von ca. 2900 mW/mm^2 erwärmt. Die im nachfolgenden Kapitel vorgestellten photoinduzierten Änderungen sind somit auf keine Temperaturerhöhung zurückzuführen, sondern sind eindeutig mit einem rein elektronischen Prozess verknüpft.

7 Ergebnisse und Interpretation der optischen Messungen zum Photostriktionseffekt in Bismutferrit

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der optischen Messungen an BFO vorgestellt. Aus der Literatur [18] ist bereits bekannt, dass die photoinduzierten spektralen Unterschiede in BFO sehr gering sind, weshalb im ersten und zweiten Unterkapitel die Stabilität und Reproduzierbarkeit der photoinduzierten Features geprüft werden. Anschließend werden die Ergebnisse der temperatur- und druckabhängigen Messungen vorgestellt. Diese sind bereits im *Journal of Applied Physics* veröffentlicht [210, 211], wobei die Hochdruckstudie [211] in den *Editor's Pick* aufgenommen wurde. Im fünften Unterkapitel werden die Features von Ein- und Multidomänenproben verglichen und im Anschluss wird der Einfluss des Anregungslasers (Polarisationsrichtung und Wellenlänge) untersucht.

7.1 Reproduzierbarkeit des photoinduzierten Signals

Wird BFO mit elektromagnetischer Strahlung beleuchtet, so erscheinen im NIR-VIS-Spektrum drei zusätzliche Absorptions-Features [18]. Allerdings betragen die Intensitäten der Features nur ca. ein Prozent [18] (bei einer Leistungsdichte des Anregungslaser von $0,364 \text{ mW/cm}^2$). Um die Reproduzierbarkeit der Features zu gewährleisten, sollen zuerst Reproduzierbarkeitsprüfungen erfolgen. Dafür wird der in Abschnitt 4.3 bereits vorgestellte Standardversuchsaufbau verwendet (Anregungslaser MBL-III-473, $\lambda=473 \text{ nm}$, $P=23,5 \text{ mW}$). Alle Messungen in diesem Unterkapitel werden an der Multidomänenprobe K1.1 durchgeführt. Diese Probe verwendeten auch Burkert *et al.* für ihre Photostriktionsstudie im Jahre 2016 [18].

Dabei wird an einer Position des Kristalls (Position 3, siehe Abb. 5.5) drei mal hintereinander das optische Transmissionsspektrum mit und ohne Laserbestrahlung im Bereich von 8500 cm^{-1} bis $18\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,05 \text{ eV}$ bis $2,23 \text{ eV}$) aufgenommen. Über die bereits erwähnte Umrechnung $A = -\log T$ [siehe Gleichung (4.14)] kann das Transmissionsspektrum T in die zugehörige optische Dichte A umgewandelt werden. Die so bestimmten Spektren der optischen Dichte sind in Abb. 7.1 dargestellt. Die optischen Dichte-Spektren ohne Laserbestrahlung (blaue Spektren) beinhalten

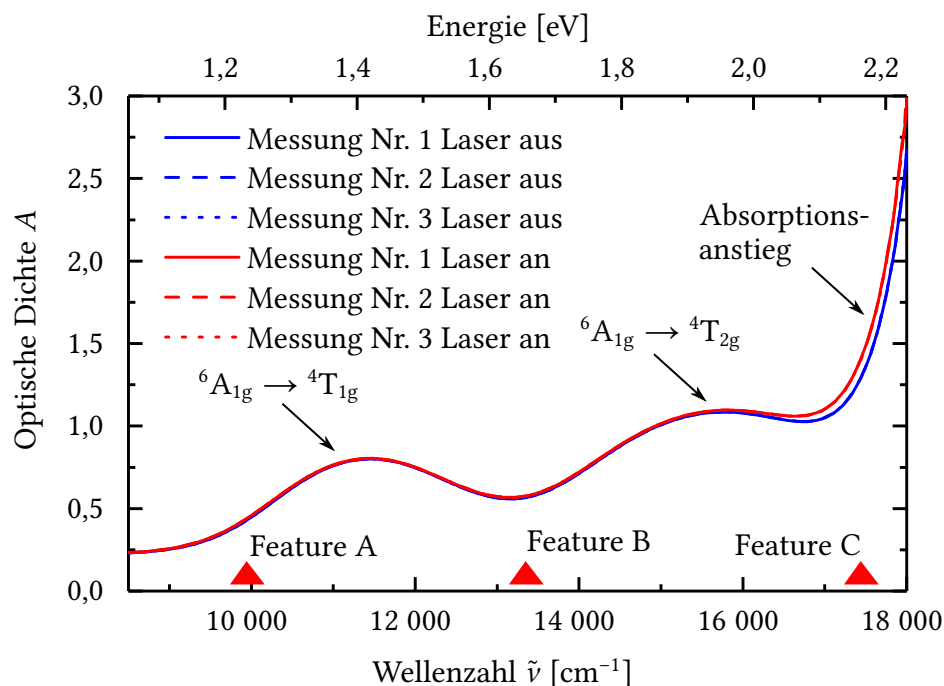


Abbildung 7.1: Stabilitätsmessung der optischen Dichte-Spektren von Probe K1.1 dreimal gemessen an der Probenposition 3. Die roten Dreiecke zeigen dabei die Positionen der laserinduzierten Unterschiede im Spektrum an.

die zwei d–d-Kristallfeldanregungen (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ und ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) [18, 82, 212], sowie einen steilen Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Die Kristallfeldanregungen sind durch die Auswahlregeln eigentlich verboten, können aber aufgrund von Spin-Gitter- und Spin-Bahn-Wechselwirkungen trotzdem auftreten (siehe Abschnitt 2.1). Der Absorptionsanstieg entspricht einer Sauerstoff 2p nach Eisen 3d Ladungstransfer-Anregung [82]. Die drei Spektren ohne Laserbestrahlung liegen dabei perfekt übereinander. Der allgemeine Verlauf dieser Spektren ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Refs. [18, 82].

Die Spektren, welche während der Laserbestrahlung aufgenommen wurden (rote Spektren), besitzen einen ähnlichen Verlauf wie die optischen Dichte-Spektren ohne Laserbestrahlung: So sind auch hier die zwei d–d-Kristallfeldanregungen und der steile Absorptionsanstieg zu erkennen. Auch die drei laserbestrahlten Spektren liegen perfekt übereinander.

Werden die roten und blauen Spektren miteinander verglichen, so ist ein deutlicher Unterschied im Energiebereich zwischen $16\,000\text{ cm}^{-1}$ und $18\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,98\text{ eV}$ und $2,23\text{ eV}$) zu erkennen, wobei sich der Absorptionsanstieg während der Laserbestrahlung bei etwas niedrigeren Energien befindet. Im Energiebereich um ca. $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24\text{ eV}$) und ca. $13\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,61\text{ eV}$) sind ebenfalls sehr kleine Unterschiede zu erkennen.

Die Energiepositionen der d–d-Kristallfeldanregungen und die des Absorptionsanstiegs werden über einen Fit bestimmt: Wie in der Literatur [34] beschrieben, wird auch in dieser Arbeit zur Darstellung der beiden Kristallfeldanregungen jeweils eine

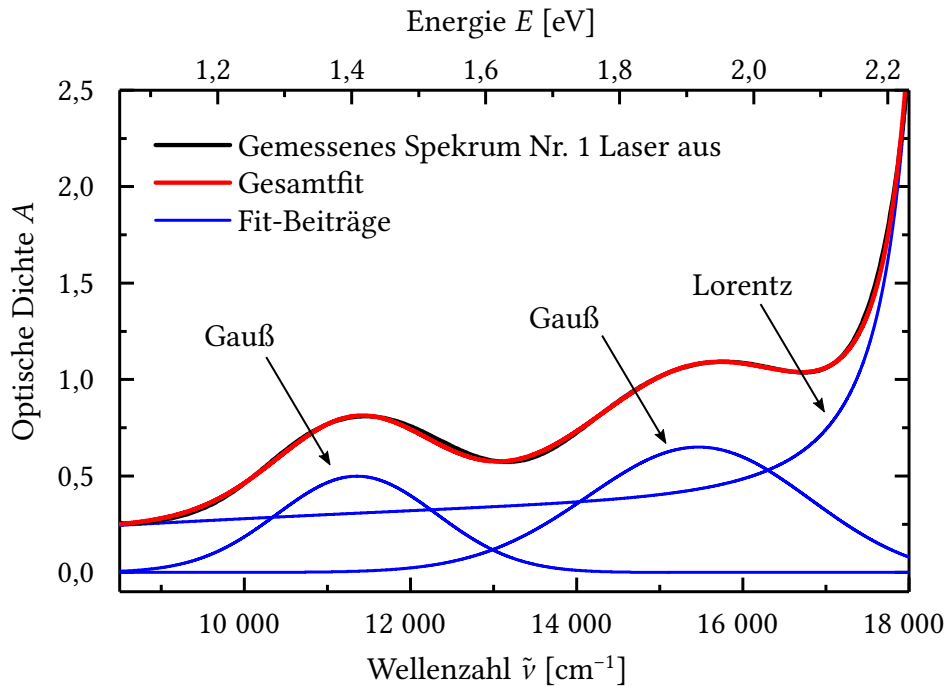


Abbildung 7.2: Fit des optischen Dichte-Spektrums der Messung Nr. 1 von Probe K1.1 ohne Laserbestrahlung: Die beiden Kristallfeldanregungen wurden jeweils mit einer Gaußfunktion gefittet und der Absorptionsanstieg wurde mithilfe einer Lorentzfunktion simuliert.

Gaußfunktion verwendet und der höherenergetische Absorptionsanstieg wird mithilfe einer Lorentzfunktion simuliert. In Abb. 7.2 ist dies beispielhaft für das optische Dichte-Spektrum der Messung 1 ohne Laserbestrahlung dargestellt. Da die Spektren ohne Laserbestrahlung nahezu identisch sind, passt dieser Fit für alle drei Messungen. Die Kristallfeldanregungen der drei Messungen ohne Laserbestrahlung befinden sich bei ca. $11\,361\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41\text{ eV}$) und ca. $15\,450\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,92\text{ eV}$), was in guter Übereinstimmung mit der Literatur ist [18, 82]. Die Fitunsicherheit der Anregungspositionen beträgt ca. $\pm 50\text{ cm}^{-1}$. Während der Laserbestrahlung liegen die Spektren ebenfalls nahezu perfekt übereinander, weshalb auch hier ein Fit für alle drei Messungen verwendet werden kann. Mit Laserbestrahlung sind die Kristallfeldanregungen bei ca. $11\,369\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41\text{ eV}$) und ca. $15\,416\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,98\text{ eV}$) anzutreffen. Die Positionen der ${}^4\text{T}_{1g}$ -Kristallfeldanregungen werden durch die Laserbestrahlung damit kaum beeinflusst. Die Abweichung der ${}^4\text{T}_{2g}$ -Anregung zwischen den Messungen mit und ohne Laserbestrahlung beträgt lediglich 34 cm^{-1} und befindet sich noch im Rahmen der Fitunsicherheit.

Die energetische Position des Absorptionsanstiegs wird für gewöhnlich anhand der Peakposition der Lorentzfunktion bestimmt [34]. Allerdings besitzt die Lorentzfunktion in diesem Fall eine recht hohe Fitunsicherheit, da nur der Anstieg bis ca. $18\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,23\text{ eV}$) gefittet werden kann. Als Maß für den Absorptionsanstieg wird deshalb die Energie gewählt, bei der der Absorptionsanstieg den Wert $A = 2,0$ annimmt. Dieses Kriterium erweist sich als vernünftig, da bei diesem Wert die optische Dichte hoch genug ist, um nicht von der Kristallfeldanregung ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ gestört zu werden. Gleichzeitig ist dieser Wert aber auch niedrig genug, um noch

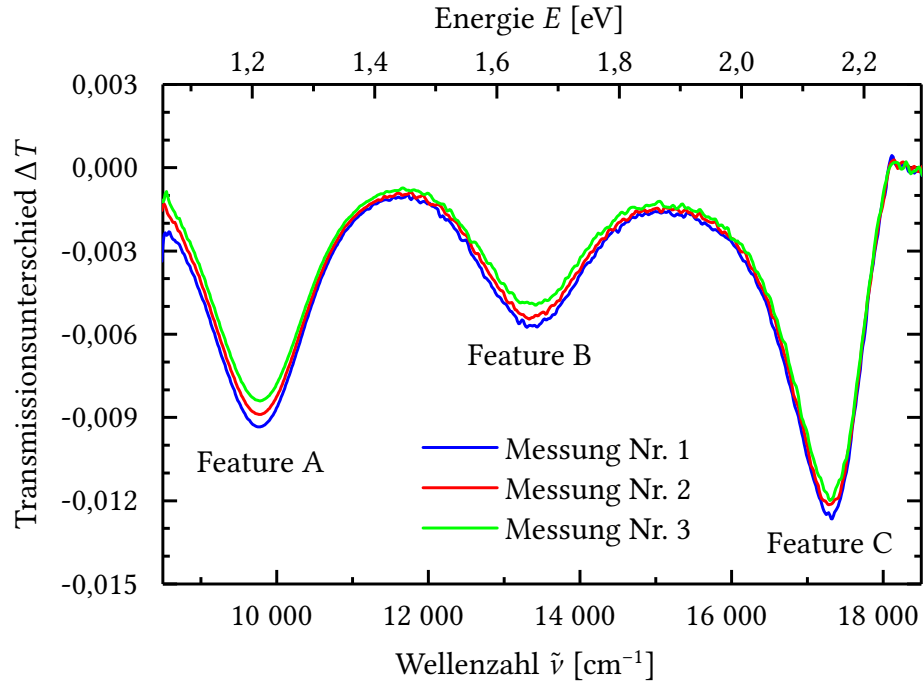


Abbildung 7.3: Transmissionsunterschiedsspektren der Probe K1.1 an der Probenposition 3. Die Messung wurde dreimal wiederholt.

nachweisbar zu sein ($A < 3,0$). Mithilfe dieser Methode befindet sich der Absorptionsanstieg ohne Laserbestrahlung bei $(17\,828 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,21 \text{ eV}$), was im Rahmen der Ablesegenauigkeit gut zu Ref. [18] passt. Mit Laserbestrahlung befindet sich der Absorptionsanstieg bei $(17\,753 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,20 \text{ eV}$).

Für eine qualitative Analyse des Lasereinflusses wird der spektrale Unterschied aus dem laserbestrahlten Transmissionsspektrum ($T_{\text{Laser,an}}$) und des nicht-laserbestrahlten Transmissionsspektrums ($T_{\text{Laser,aus}}$) genauer betrachtet [18]:

$$\Delta T = T_{\text{Laser,an}} - T_{\text{Laser,aus}}. \quad (7.1)$$

ΔT entspricht somit dem Transmissionsunterschiedsspektrum. In Abb. 7.3 sind die so berechneten Spektren dargestellt. Jedes Spektrum besteht dabei aus drei asymmetrischen Minima, die im Folgenden *Feature A*, *Feature B* und *Feature C* genannt werden. Die drei Features unterscheiden sich jedoch leicht in ihrer Form: Feature C ist am schmalsten, es besitzt die größte Asymmetrie und hat auch die höchste Intensität. Feature A ist hingegen recht symmetrisch und recht schmal. Die Intensität von Feature A ist nur etwas geringer als die von Feature C. Feature B besitzt die geringste Intensität und weist ebenfalls eine hohe Asymmetrie auf. Außerdem besitzt es auch die größte Breite der drei Features. Insgesamt passt dieses Spektrum sehr gut zu dem von Burkert *et al.* [18] bereits berichteten Transmissionsunterschiedsspektrum von BFO.

Um die genauen Positionen der einzelnen Features zu bestimmen, wird jedes Feature

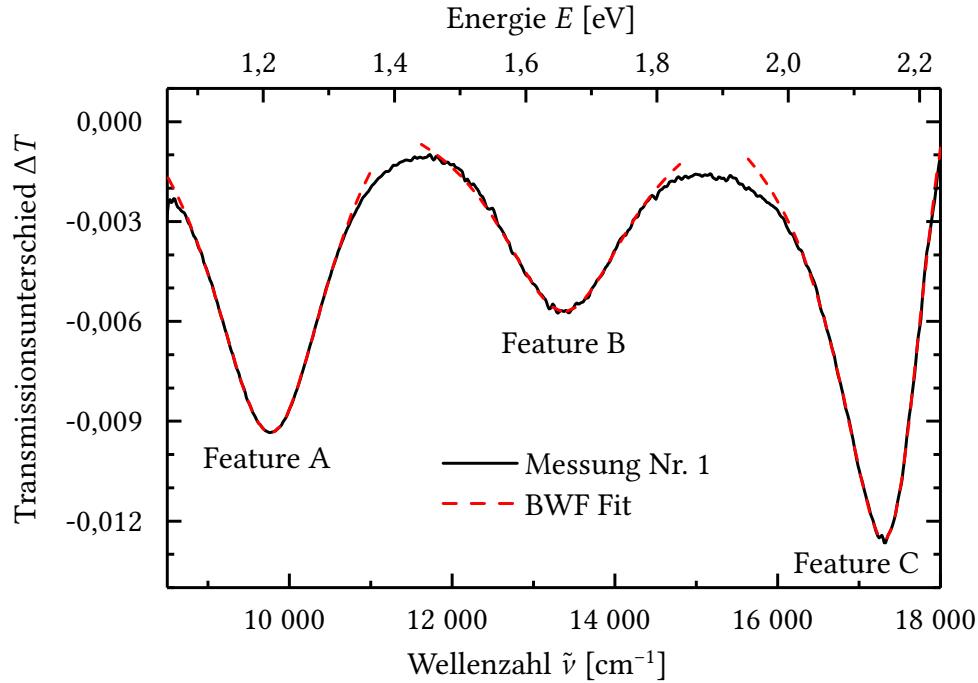


Abbildung 7.4: BWF-Fit der drei photoinduzierten Absorptions-Features im Transmissionsunterschiedsspektrum der Probe K1.1 von Messung Nr. 1.

mit einer asymmetrischen Breit-Wigner-Fano-Funktion (BWF) angefitet. Die BWF-Funktion ist durch folgende Gleichung gegeben [213]:

$$I_{\text{BWF}}(\tilde{\nu}) = I_0 + H \left(1 + \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c}{q\Gamma} \right)^2 / \left[1 + \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_c}{\Gamma} \right)^2 \right]. \quad (7.2)$$

Dabei beschreibt $\tilde{\nu}_c$ die Zentralfrequenz, $1/q$ stellt den Asymmetriefaktor dar, Γ ist die spektrale Breite, H der Intensitätsfaktor und I_0 beschreibt den vertikalen Offset. Der BWF-Funktion wird hier kein physikalisches Modell unterstellt, sondern sie dient lediglich als eine mathematische Fit-Funktion. In Abb. 7.4 sind die entsprechenden BWF-Fits für die Messung Nr. 1 dargestellt. Da die Position des Minimums allerdings nicht einfach durch einen der oben genannten Fit-Parameter gegeben ist, muss die erste Ableitung der BWF-Funktion gleich Null gesetzt werden:

$$\frac{dI_{\text{BWF}}}{d\tilde{\nu}} = 0. \quad (7.3)$$

Das Extremum ergibt sich damit zu:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\Gamma}{q} + \tilde{\nu}_c. \quad (7.4)$$

In diese Gleichung werden nun die entsprechenden Parameter aus den Fits eingesetzt. In Tabelle 7.1 sind die so erhaltenen Energiepositionen der Features zusammengefasst. Bei den drei Messungen befinden sich die Mittelwerte der Energiepositionen für Feature A bei 9770 cm^{-1} ($\approx 1,21 \text{ eV}$), für Feature B bei $13\,380 \text{ cm}^{-1}$

Messung Nr.	Feature A [cm^{-1}]	Feature B [cm^{-1}]	Feature C [cm^{-1}]
1	$9768,7 \pm 2,5$	$13\,377,4 \pm 1,4$	$17\,303,7 \pm 9,3$
2	$9771,5 \pm 2,6$	$13\,382,6 \pm 1,3$	$17\,303,6 \pm 12,3$
3	$9779,6 \pm 0,4$	$13\,382,5 \pm 1,5$	$17\,310,6 \pm 17,2$
Ref. [18]	9805	13 372	17 281

Tabelle 7.1: Diese Tabelle zeigt die Energiepositionen der photoinduzierten Features. Zum Vergleich beinhaltet die Tabelle auch noch die Energiepositionen von Burkert *et al.* [18].

($\approx 1,66$ eV) und für Feature C bei $17\,305\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,15$ eV). Die Energien der photoinduzierten Features unterscheiden sich somit klar von den Energien der $^4\text{T}_{1g}$ - und $^4\text{T}_{2g}$ -Kristallfeldanregungen und des höherenergetischen Absorptionsanstiegs. Die Feature-Positionen der drei Messungen stimmen dabei hervorragend untereinander überein. Die größte absolute Abweichung befindet sich bei Feature A zwischen den Messungen 1 und 3 mit einem Wert von ca. 11 cm^{-1} . Die angegebenen Fehlerbereiche der Energiepositionen wurden über den Größtfehler berechnet und stellen lediglich die Unsicherheit des Fits dar. Die maximale Unsicherheit ist bei Feature C bei der Messung Nr. 3 mit ca. 17 cm^{-1} zu finden. Wird das photoinduzierte Signal der Probe zu einem anderen Zeitpunkt noch einmal gemessen (Größenordnung: Tage), so können sich die Energiepositionen der Features um bis zu $\pm 70\text{ cm}^{-1}$ unterscheiden. Für möglichst aussagekräftige Ergebnisse sollten deshalb die Positionen der Features nur innerhalb eines Messzykluses verglichen werden.

Trotzdem sollen die in diesem Stabilitätszyklus bestimmten Energiepositionen kurz mit den Literaturwerten verglichen werden (siehe letzte Zeile von Tabelle 7.1): Die Positionen der einzelnen Features passen dabei gut mit den von Burkert *et al.* [18] bestimmten Werten überein. Die größte Abweichung zum Literaturwert tritt wiederum bei Feature A mit einem Wert von $36,3\text{ cm}^{-1}$ auf. Dieser Wert liegt allerdings noch innerhalb der eben erwähnten Unsicherheit von $\pm 70\text{ cm}^{-1}$. Außerdem sollte noch erwähnt werden, dass Burkert *et al.* [18] die Feature-Positionen nicht über eine BWF-Funktion bestimmt haben, sondern eine Gaußfunktion verwendeten.

Beim Vergleich der drei Transmissionsunterschiedsspektren in Abb. 7.3 fällt jedoch auf, dass sich bei den einzelnen Messungen die Feature-Intensitäten leicht unterscheiden. Bei Messung Nr. 1 sind die Intensitäten aller drei Features am höchsten und bei Messung Nr. 3 am niedrigsten. Die genauen Werte der Intensitäten können ebenfalls aus den BWF-Fits ermittelt werden: Dafür werden die aus den Fits erhaltenen Parameter in die BWF-Funktion eingesetzt. Die so bestimmten Intensitätswerte sind in Tabelle 7.2 aufgelistet.

Messung Nr.	Feature A	Feature B	Feature C
1	-0,0094	-0,0057	-0,0126
2	-0,0089	-0,0054	-0,0122
3	-0,0084	-0,0049	-0,0118

Tabelle 7.2: Absolute Intensitäten der photoinduzierten Features.

Die absoluten Intensitäten der einzelnen Features weichen zwischen den drei betrachteten Messungen um maximal 0,001 voneinander ab. Das Messsignal kann aus diesem Blickwinkel als außerordentlich stabil angesehen werden. Da die photoinduzierten Änderungen jedoch sehr klein sind, beläuft sich hingegen die relative Schwankung der Feature-Intensitäten auf bis zu $\pm 7\%$.

Die Hauptschwierigkeit dieser Arbeit liegt in der Bestimmung der extrem kleinen photoinduzierten Features. Das intensitätsschwache Feature B besitzt beispielsweise nur eine Intensität von ca. $-0,005$. Das heißt also, der absolute Unterschied zwischen dem Transmissionsspektrum mit und ohne Laserbestrahlung beträgt gerade einmal fünf Promille. Aus diesem Grund haben schon kleinste Fluktuationen und Instabilitäten am Spektrometer einen großen Einfluss auf die Intensitäten der Features. An dieser Stelle sei auch der Einfluss des Anregungslasers erwähnt: Die Feature-Intensitäten sind linear mit der Laserleistung verknüpft [18]. Schwankungen in der ausgesendeten Lichtleistung des Lasers (im Falle des MBL-III-473 betragen diese teilweise bis zu 10 %) machen sich somit ebenfalls in den Feature-Intensitäten bemerkbar. Auch die Probenausleuchtung durch den Anregungslaser hat dementsprechend einen großen Einfluss: Wird die Messprobe nicht komplett bestrahlt, so verringern sich auch die Intensitäten der Features. Da für diese Arbeit der Versuchsaufbau mehrere Male ab- und neu aufgebaut wurde, ist auch die Probenausleuchtung jedes Mal leicht unterschiedlich. Intensitätsvergleiche sind deshalb (wenn überhaupt) nur innerhalb der einzelnen Messreihen möglich. Aus diesem Grund soll auch nur kurz erwähnt werden, dass sich die Feature-Intensitäten in derselben Größenordnung befinden, wie von Burkert *et al.* [18] berichtet. Es sollte angemerkt werden, dass Burkert *et al.* einen anderen Anregungslaser verwendeten: Sowohl die ausgesendete Wellenlänge, als auch dessen Energiedichte unterscheiden sich zu den Messungen in diesem Unterkapitel. Zudem wurden die Messungen an einer anderen Stelle auf dem Kristall durchgeführt.

7.2 Signalstabilität bei unterschiedlichen Messpositionen auf der Probe

Im nächsten Schritt soll die Signalstabilität an drei unterschiedlichen Messpositionen am Kristall K1.1 untersucht werden. Die Messungen wurden dabei unter denselben Bedingungen wie in Abschnitt 7.1 durchgeführt (Anregungslaser: MBL-III-473 mit $P=23,5$ mW, Probe: Multidomänenprobe K1.1). Die einzelnen Messpositionen sind in Abb. 5.5 markiert. Die entsprechenden optischen Dichte-Spektren mit Laserbestrahlung (rote Spektren) und ohne Laserbestrahlung (blaue Spektren) sind in Abb. 7.5 dargestellt. Die drei Spektren ohne Laserbestrahlung ähneln sich wiederum sehr stark. Es sind bei allen drei Messungen wieder die zwei d-d-Kristallfeldanregungen zu erkennen, sowie der steile Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Auch die Spektren, die während der Laserbestrahlung aufgenommen wurden, haben einen ähnlichen Verlauf. Beim Absorptionsanstieg unterscheiden sich die Spektren mit und ohne Laserbestrahlung deutlich. Auch bei ca. $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24\text{ eV}$) und um $13\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,61\text{ eV}$) sind kleine laserinduzierten Abweichungen zu erkennen.

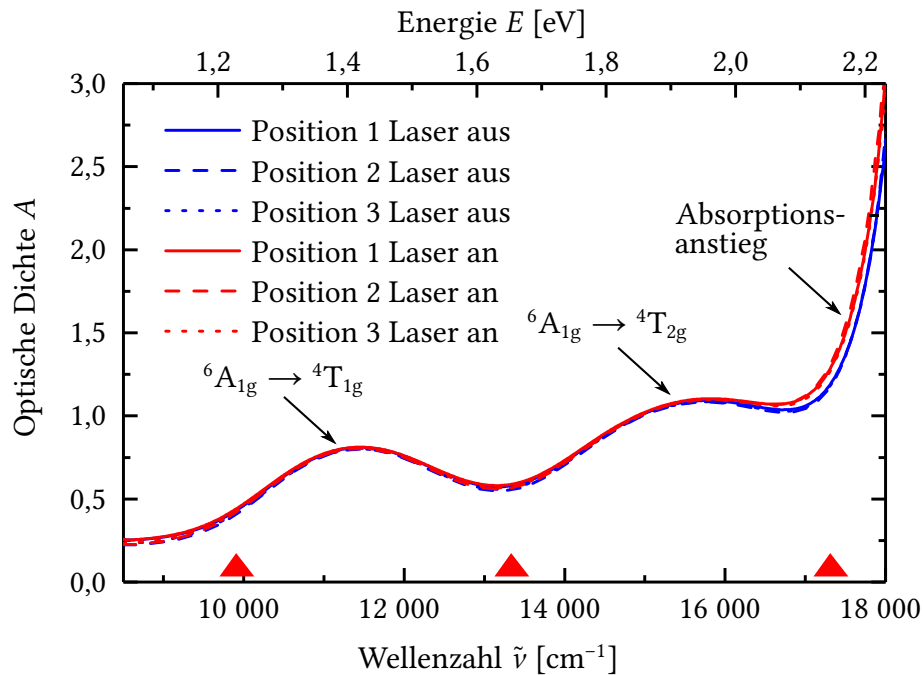


Abbildung 7.5: Optische Dichte-Spektren von K1.1 an unterschiedlichen Probenpositionen. Die roten Dreiecke deuten die energetische Lage der drei photoinduzierten Absorptions-Features an.

Jedes des in Abb. 7.5 dargestellten optischen Dichte-Spektrums wird wieder mittels zweier Gauß- und einer Lorentzfunktion gefittet. Die so erhaltenen Kristallfeldpositionen sind in Tabelle 7.3 aufgelistet. Die Kristallfeldanregungen befinden sich ebenfalls für alle drei Messpositionen ohne Laserbestrahlung bei ca. $11\,357\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41\text{ eV}$) und $15\,452\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,92\text{ eV}$). Bei den drei Probenpositionen beträgt die maximale Abweichung der Kristallfeldanregungen 7 cm^{-1} , was vernachlässigbar klein ist und deutlich innerhalb der schon erwähnten Fitunsicherheit von $\pm 50\text{ cm}^{-1}$ liegt. Der Absorptionsanstieg wurde nach der oben beschriebenen Methode ($A = 2,0$) bestimmt und befindet sich im Mittel bei ungefähr $17\,826\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,21\text{ eV}$). Die maximale Abweichung zwischen der Messposition 2 und der Position 3 beträgt ebenfalls nur 7 cm^{-1} .

Bei den Messungen mit Laserbestrahlung liegen die Kristallfeldanregungen bei ca. $11\,360\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41\text{ eV}$) und $15\,422\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,91\text{ eV}$). Die maximale Abweichung von 17 cm^{-1} (Kristallfeldanregung ${}^4T_{1g}$ zwischen Position 2 und 3) befindet sich deutlich im Rahmen der Fitunsicherheit von 50 cm^{-1} . Damit kann eine Positionsabhängigkeit

Probenposition	Laser aus [cm^{-1}]			Laser an [cm^{-1}]		
	${}^4T_{1g}$	${}^4T_{2g}$	Absorb.	${}^4T_{1g}$	${}^4T_{2g}$	Absorb.
1	11 354	15 450	17 828	11 359	15 424	17 747
2	11 357	15 454	17 822	11 346	15 421	17 720
3	11 361	15 454	17 828	11 369	15 420	17 752

Tabelle 7.3: Diese Tabelle zeigt die Energiepositionen der intrinsischen Anregungen in BFO mit und ohne Laserbestrahlung.

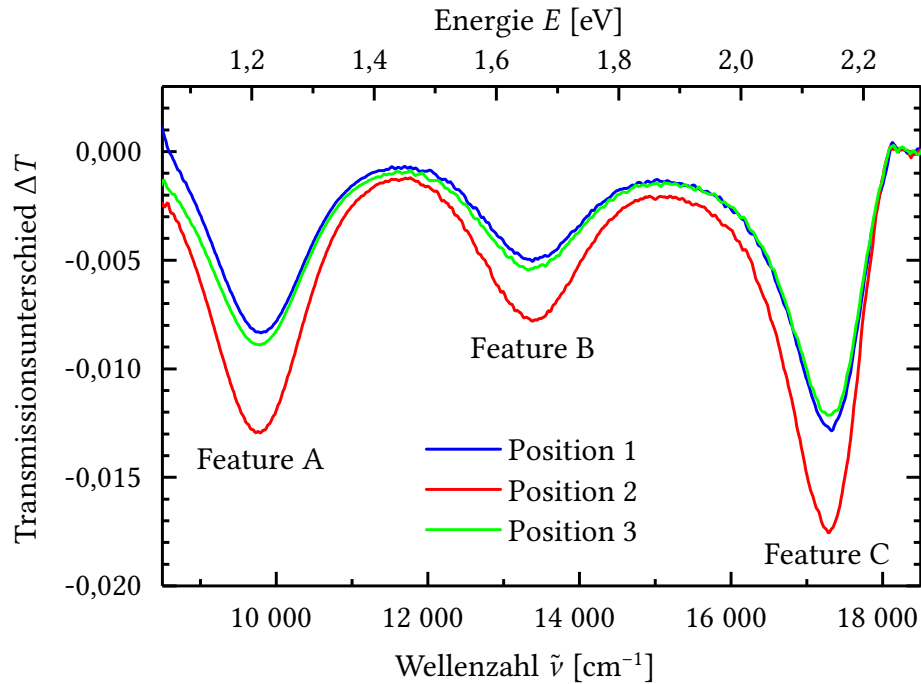


Abbildung 7.6: Einfluss der Laserbestrahlung an unterschiedlichen Messpositionen von K1.1.

der Kristallfeldanregungen innerhalb der Probe ausgeschlossen werden. Werden die Positionen der Kristallfeldanregungen mit und ohne Laserbestrahlung miteinander verglichen, so fällt auf, dass im Rahmen der Fitgenauigkeit (Unsicherheit: ca. $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$) keine Abhängigkeit von der Laserbestrahlung besteht. Der Absorptionsanstieg verschiebt sich während der Laserbestrahlung um ca. 85 cm^{-1} zu niedrigeren Energien. Im Mittel positioniert er sich mit Laserillumination bei ca. $17\,740 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,20 \text{ eV}$). Die maximale Abweichung ist zwischen den Probenpositionen 2 und 3 zu finden und beträgt lediglich 28 cm^{-1} .

Die genaue Analyse der laserinduzierten spektralen Unterschiede sollen wiederum anhand der Transmissionsunterschiedsspektren ΔT [siehe Gleichung (7.1)] diskutiert werden. Diese Spektren sind in Abb. 7.6 dargestellt. Jedes hier abgebildete Spektrum besteht ebenfalls aus den drei asymmetrischen Features. Beim Vergleich der drei Spektren fällt auf, dass das Feature C jeweils am stärksten ausgeprägt ist und Feature B die geringste Intensität besitzt. Die genauen Energiepositionen (und auch dessen Intensitätswerte) werden in analoger Weise zu den weiter oben beschriebenen Stabilitätsmessungen bestimmt (BWF-Fit).

Die entsprechenden Feature-Positionen sind in Tabelle 7.4 zusammengefasst. Die angegebenen Unsicherheiten wurden wiederum aus dem Größtfehler berechnet und geben somit ebenfalls nur die Unsicherheit des BWF-Fits an. Die Positionswerte der einzelnen Features betragen im Mittel wieder ca. $9\,770 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,21 \text{ eV}$) für Feature A, $13\,390 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66 \text{ eV}$) für Feature B und $17\,300 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,14 \text{ eV}$) für Feature C. Die Energiewerte stimmen dabei für alle drei Messpositionen gut überein, wobei die größte Abweichung mit 46 cm^{-1} bei Feature A (zwischen den Messpositionen 1 und 2) gefunden wird. Werden diese Energiewerte mit den Stabilitätsmessungen in

Position	Feature A [cm^{-1}]	Feature B [cm^{-1}]	Feature C [cm^{-1}]
1	9810 ± 1	$13\,402 \pm 1$	$17\,308 \pm 10$
2	9764 ± 3	$13\,385 \pm 1$	$17\,286 \pm 16$
3	9772 ± 3	$13\,383 \pm 1$	$17\,303 \pm 12$
Ref. [18]	9805	13 372	17 281

Tabelle 7.4: Positionsabhängigkeit der drei photoinduzierten Features an der Probe K1.1. Die hier angegebenen Fehlerwerte beziehen sich lediglich auf die Unsicherheiten vom Fit.

Abschnitt 7.1 (siehe Tabelle 7.1) verglichen, so ist zu erkennen, dass die positionsabhängigen Feature-Positionen etwas stärker streuen. Allerdings sind diese ebenfalls als nicht signifikant einzustufen.

Wird Abb. 7.6 noch einmal betrachtet, so fällt bezüglich der Intensitäten auf, dass alle drei Features an der Messposition 2 deutlich stärker ausgeprägt sind als bei den anderen beiden Messpositionen. Die Intensitäten bei den Messpositionen 1 und 3 sind hingegen eher vergleichbar. Der relative Intensitätsunterschied zwischen Position 1 und 2 beträgt ca. 55 % und ist damit deutlich größer als bei den weiter oben genannten Stabilitätsmessungen (siehe Abb. 7.3). Dies könnte womöglich vom Multidomänenzustand der hier verwendeten Probe herrühren. Es wurde in der Literatur bereits gezeigt, dass speziell die Domänenwände die Stärke des photovoltaischen Effekts beeinflussen können [214, 215]. Um möglichst reproduzierbare und aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten (auch im Hinblick auf die Feature-Positionen) wird im Folgenden immer dieselbe Probenposition innerhalb eines Messzykluses verwendet.

7.3 Temperaturabhängigkeit des Photostriktionseffekts

Die Tieftemperaturmessungen wurden an dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Standardversuchsaufbau (Anregungslaser: MBL-III-473, $P = 23,5 \text{ mW}$) durchgeführt. Dafür wurde die Eindomänenprobe K2.2 auf ein dünnes Lochgitter geklebt und anschließend in den im Kapitel 6 bereits vorgestellten Durchflussskryostaten (Typ Mikro) der Firma CryoVac platziert. Die Messungen wurden wieder an der in Abb. 5.6 markierte Position der Probe durchgeführt. Der Kryostat ist oben und unten durch zwei im NIR-VIS-Bereich transparente CaF_2 -Fenster verschlossen. Die hier vorgestellten Messungen wurden insgesamt zweimal durchgeführt, einmal während eines Abkühl- und einmal während eines Aufwärmzykluses. Die einzelnen Messungen werden dabei wieder in Temperaturschritten von 25 K aufgenommen. Der Abkühlzyklus hat bei Raumtemperatur (295 K) begonnen und endete bei 20 K.

Abbildung 7.7 zeigt zur besseren Übersichtlichkeit nur die optischen Dichte-Spektren von BFO bei der Starttemperatur (295 K) und bei der niedrigsten Temperatur (20 K). Diese Spektren wurden während des Abkühlzykluses aufgenommen, jeweils mit und ohne Laserbestrahlung. Alle Spektren zeigen die zwei d-d-Kristallfeldanregungen

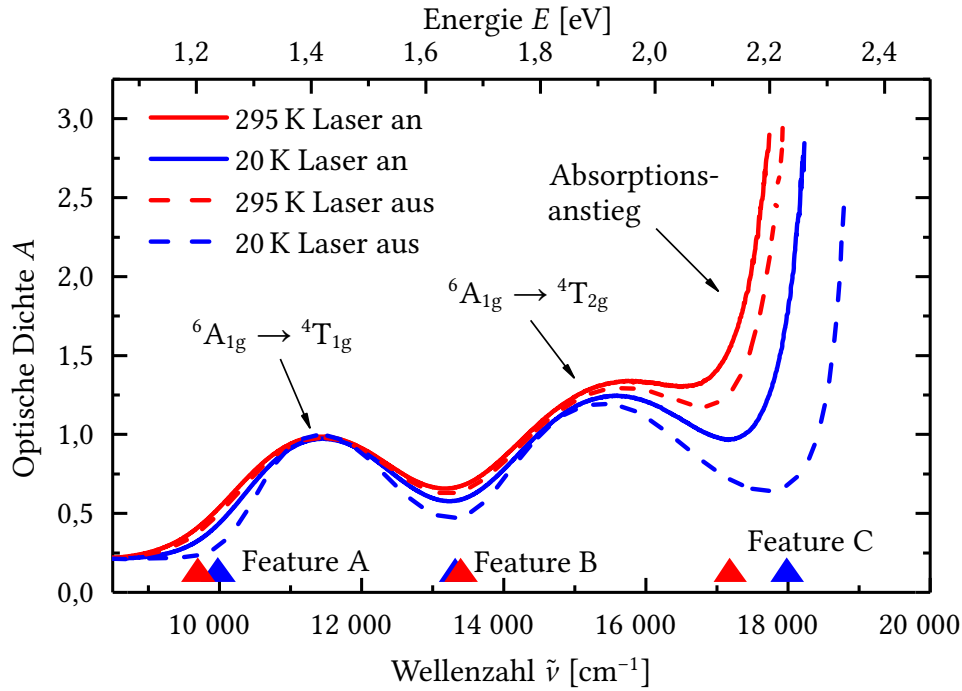


Abbildung 7.7: Optische Dichte-Spektren von BFO bei 295 K und 20 K. Die gestrichelten Spektren sind dabei ohne Laserbestrahlung aufgenommen und die durchgezogenen Linien repräsentieren die Spektren mit Laserbestrahlung. Die Dreiecke zeigen die energetischen Positionen der photoinduzierten Absorptions-Features an (rote Dreiecke: 295 K, blaue Dreiecke: 20 K).

(${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$), sowie den Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Bei Raumtemperatur und ohne Illumination befinden sich die Kristallfeldanregungen bei $(11\,370 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$) und $(15\,432 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,91 \text{ eV}$). Diese wurden mithilfe eines Fits (eine Gaußfunktion pro Kristallfeldanregung und einer Lorentzfunktion für den Absorptionsanstieg) ermittelt. Bei Raumtemperatur befindet sich der Absorptionsanstieg ($A = 2,0$) ohne Laserillumination bei $(17\,702 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,19 \text{ eV}$). Die Energiepositionen der Kristallfeldanregungen und des Absorptionsanstiegs stimmen gut mit den vorangegangenen optischen Messungen an diesem Kristall bei normalen Bedingungen überein (siehe Abschnitt 7.5). Während der Laserbestrahlung bilden sich im Spektrum der optischen Dichte wieder die drei zusätzlichen Anregungen aus [bei ca. $10\,000 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24 \text{ eV}$), $13\,300 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,65 \text{ eV}$) und bei ca. $17\,800 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,21 \text{ eV}$)].

Beim Vergleich des Raumtemperaturspektrums mit dem Tieftemperaturspektrum (jeweils ohne Laserbestrahlung) fällt auf, dass sich der Absorptionsanstieg beim Abkühlen zu höheren Energien bewegt. Zusätzlich verschmälern sich auch die Kristallfeldanregungen bei niedrigeren Temperaturen. Die Energiepositionen der beiden Kristallfeldanregungen verhalten sich hingegen annähernd temperaturunabhängig: Bei 20 K befindet sich die ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ -Anregung bei $11\,398 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$) und die ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ -Kristallfeldanregung schiebt nur sehr leicht zu etwas niedrigeren Energien [$15\,339 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,90 \text{ eV}$)]. Wird die Laserbestrahlung bei niedrigen Temperaturen angeschaltet, so bilden sich auch hier die drei photoinduzierten Anregungen aus. Die laserinduzierten Unterschiede sind bei niedrigen Temperaturen allerdings

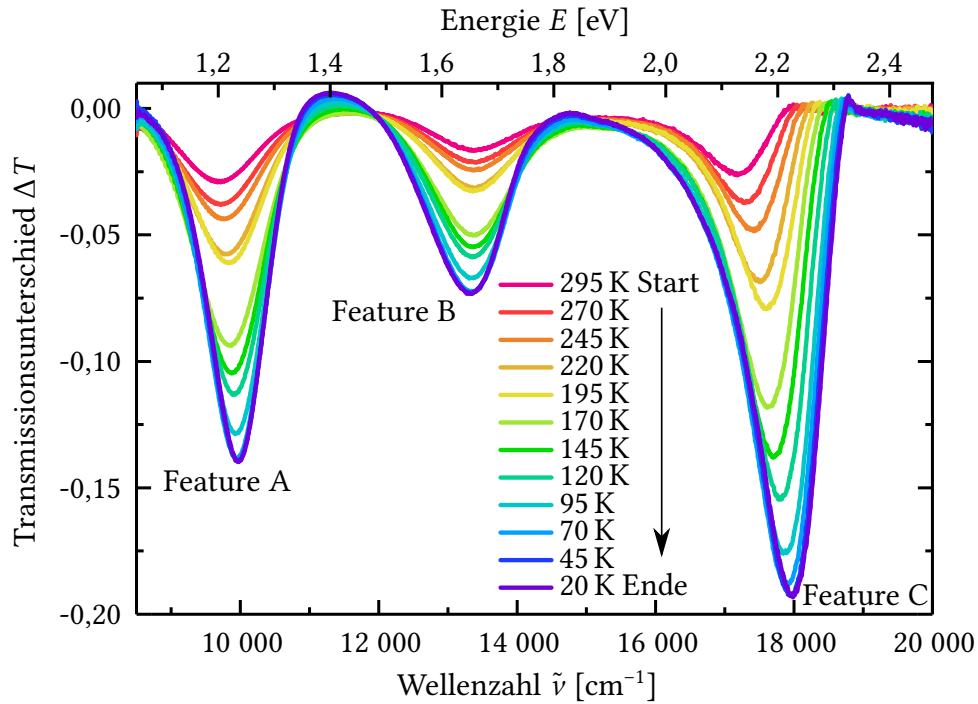


Abbildung 7.8: Transmissionsunterschiedsspektren von BFO im Temperaturbereich von 295 K bis 20 K. Jedes Spektrum besitzt die drei photoinduzierten Absorptions-Features (A, B und C).

deutlich ausgeprägter als bei der Raumtemperaturmessung.

Für eine qualitative Analyse wird im Folgenden wiederum auf das Differenzenspektrum des Transmissionsspektrums verwiesen. Die so erhaltenen Spektren sind in Abb. 7.8 für alle Temperaturen im Abkühlzyklus zwischen 295 K und 20 K dargestellt. Jedes Spektrum besitzt die drei asymmetrischen Absorptions-Features (Feature A, B und C). Mit abnehmender Temperatur nehmen die Feature-Intensitäten zu und die Features werden auch schmaler. Zusätzlich verändern sich auch die Feature-Positionen: Feature A und C schieben zu höheren Energien und Feature B bewegt sich zu niedrigeren Energien.

Auch bei den temperaturabhängigen Messungen wird jedes photoinduzierte Feature wieder mittels der BWF-Funktion angefitet. Bei Raumtemperatur ergibt sich für die Feature-Position A ein Wert von 9697 cm^{-1} ($\approx 1,20\text{ eV}$), Feature B ist bei $13\,398\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66\text{ eV}$) und Feature C besitzt eine Energieposition von $17\,186\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,13\text{ eV}$). Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung zu den Energiepositionen dieser Probe unter normalen Bedingungen (siehe Abschnitt 7.5). Bei 20 K befindet sich Feature A bei 9974 cm^{-1} ($\approx 1,24\text{ eV}$), Feature B bei $13\,318\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,65\text{ eV}$) und Feature C bei $17\,984\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,23\text{ eV}$). Die Temperaturabhängigkeit der Feature-Positionen ist in Abb. 7.9 dargestellt. Die Abbildung enthält neben dem Abkühlzyklus (blaue Symbole) auch noch die Energiewerte der Features während eines Aufwärmzykluses (rote Symbole). Dabei zeigt sich vor allem bei niedrigen Temperaturen eine leichte Hysterese. Jeder Feature-Zweig kann durch eine quadratische Funktion angefitet werden.

Um die Temperaturabhängigkeit der drei Features besser miteinander zu vergleichen,

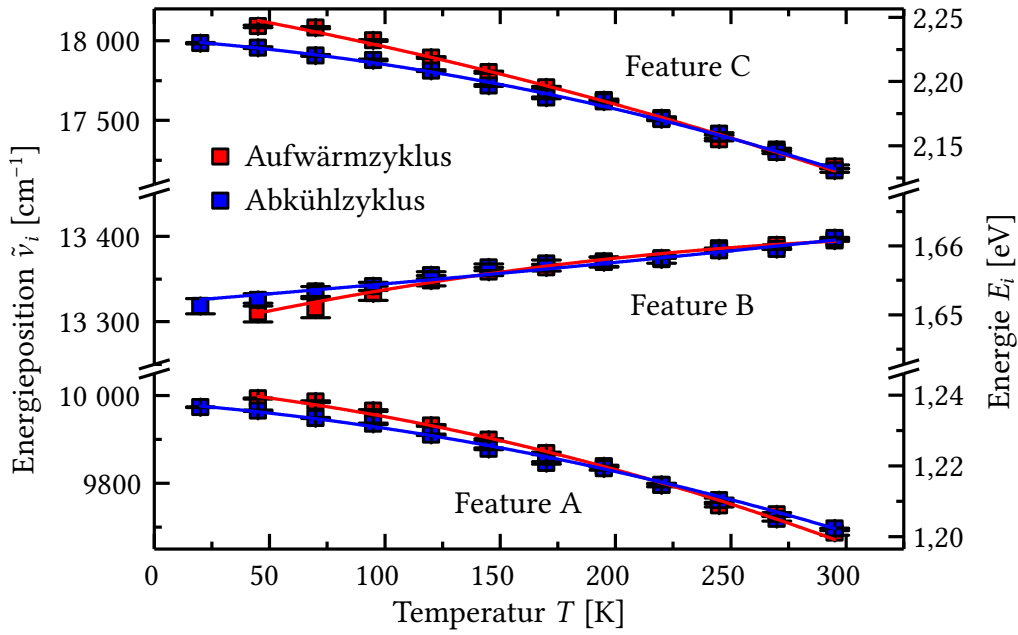


Abbildung 7.9: Absolute Energiepositionen der drei photoinduzierten Absorptions-Features als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die roten Symbole repräsentieren den Aufwärmzyklus und die blauen Symbole stellen den Abkühlzyklus dar. Jeder Zweig kann mithilfe einer parabelförmigen Funktion angenähert werden.

werden die Energiepositionen $\tilde{\nu}_i(T)$ auf den Raumtemperaturwert $[\tilde{\nu}_i(T = 295 \text{ K})]$ normiert:

$$\tilde{\nu}_{i,\text{norm}} = \frac{\tilde{\nu}_i(T)}{\tilde{\nu}_i(T = 295 \text{ K})}. \quad (7.5)$$

Dabei wird i durch A, B oder C ersetzt. Die so erhaltenen normierten Energiepositionen der drei Features sind als Funktion der Temperatur in Abb. 7.10 dargestellt. Wie bereits erwähnt, schieben die Features A und C mit abnehmender Temperatur zu höheren Energien und Feature B bewegt sich zu niedrigeren Energien. Zusätzlich verändern sich die Energiepositionen der Features A und C viel stärker als die Positionen von Feature B. Im Abkühlzyklus (blaue Symbole) können auch Hinweise auf Anomalien zwischen 195 K und 170 K gefunden werden. Während des Aufwärmzykluses (rote Symbole) treten Anomalien bei 245 K auf, sowie eine Sättigung unterhalb von 70 K.

Die normierten Intensitäten der einzelnen Features werden analog zu Gleichung (7.5) bestimmt (die Fitparameter in die BWF-Funktion einsetzen und anschließend durch die Intensität bei 295 K teilen). Die so erhaltenen normierten Intensitätswerte I_{norm} sind in Abb. 7.11 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Intensitäten aller drei Features nehmen mit abnehmenden Temperaturen zu. Während des Abkühlzykluses (blaue Symbole) erhöhen sich die Intensitäten schlagartig zwischen 195 K und 170 K bis sie unterhalb von 70 K einen Sättigungswert annehmen. Während des Aufwärmzykluses (rote Symbole) zeigt sich eine deutliche Abnahme der Intensitäten bei 245 K, sowie eine Sättigung zwischen 20 K und 95 K.

Im Folgenden sollen nun die temperaturabhängigen Messergebnisse interpretiert

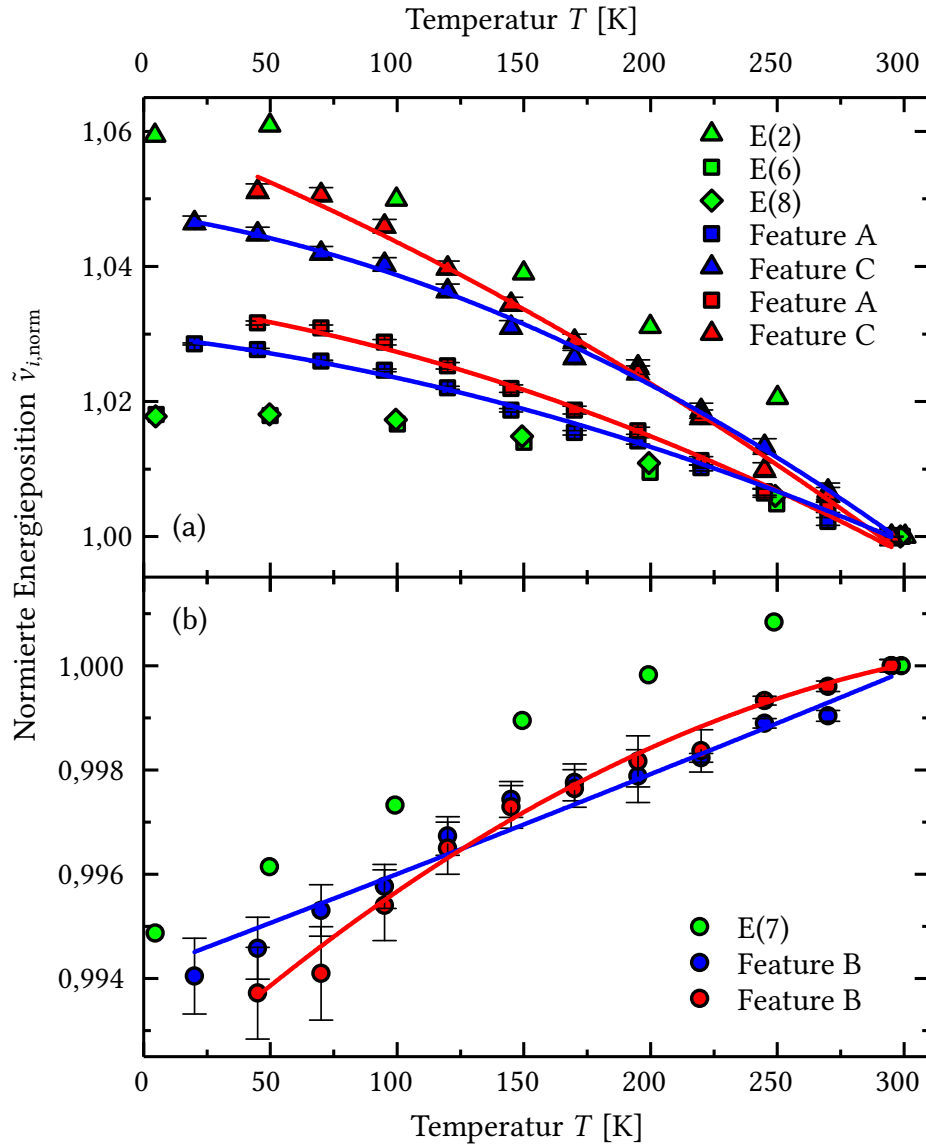


Abbildung 7.10: Auf Raumtemperatur normierte Feature-Positionen als Funktion der Temperatur (blaue Symbole: Abkühlzyklus, rote Symbole: Aufwärmzyklus). Zusätzlich ist auch noch das Temperaturverhalten von ausgewählten infrarot-aktiven Phononenmoden aus Ref. [197] dargestellt (grüne Symbole). Diese sind ebenfalls auf ihre Raumtemperaturwerte normiert.

werden: Wie bereits erwähnt, haben vorangegangene optische Raumtemperaturmessungen [18] ebenfalls die drei photoinduzierten Absorptions-Features in BFO beobachtet. Diese Absorptions-Features wurden dabei als Ladungs-Transfer-Exzitonen angesehen oder auch als Defektzustände innerhalb der Bandlücke interpretiert. Temperaturabhängige Ramanmessungen [86] fanden innerhalb der Bandlücke von BFO (ca. 2,4 eV oberhalb des Valenzbandes) zusätzliche Anregungen, die auf Sauerstofffehlstellen zurückgeführt wurden. Auch Kathodolumineszenzmessungen [216] an dünnen BFO-Filmen konnten zusätzliche Absorptions-Features bei 2,20 eV und 2,45 eV finden. Diese wurden ebenfalls als Defektzustände interpretiert. Das in dieser Arbeit gefundene photoinduzierte Absorptions-Feature C tritt bei ca. 2,13 eV auf, ist also energetisch recht nahe an den erwähnten Defektzuständen. Allerdings kann

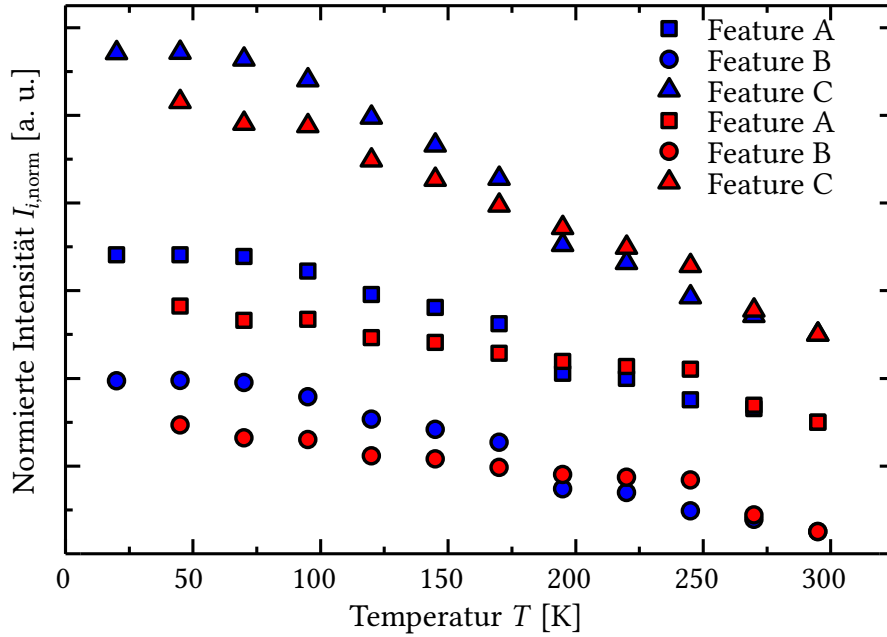


Abbildung 7.11: Auf Raumtemperatur normierte Intensitäten der drei Feature-Zweige als Funktion der Temperatur (blaue Symbole: Abkühlzyklus, rote Symbole: Aufwärmzyklus). Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die normierten Intensitäten mit einem vertikalen Offset dargestellt.

Feature C als keine Fehlstelle angesehen werden, da es eine sehr starke Temperaturabhängigkeit zeigt.

Bei der Bestrahlung von BFO mit einer elektromagnetischen Welle können durch den multiferroischen Charakter sehr interessante Effekte entstehen: Während der Illumination mit elektromagnetischer Strahlung können in BFO z.B. elektrische Dipole angeregt werden. Diese können über den ME-Effekt die zyklische Spinstruktur des BFO-Kristalls beeinflussen, was sich als sogenannte *Elektromagnonen* [114, 217–219] bemerkbar macht. Bei diesem Prozess sollte durch den inversen DM-Effekt eine Kopplung zwischen den Phononen und den Magnonen entstehen. Mithilfe von Ramanmessungen [220] konnte 2009 tatsächlich eine Wechselwirkung zwischen Magnonen und Phononen in BFO nachgewiesen werden. Auch die Erzeugung von Phononen mittels Lichtbestrahlung [84, 209, 221] konnte in BFO bereits realisiert werden. Damit erscheint es naheliegend, dass die in der vorliegenden Arbeit gefundenen photoinduzierten Absorptions-Features eventuell auch mit den Gitteranregungen und Magnonen von BFO wechselwirken könnten.

In BFO wurde die Temperaturabhängigkeit der Phononenmoden bereits von mehreren Gruppen intensiv untersucht [108, 197, 220, 222] (siehe Abschnitt 6.1). Insgesamt treten bei der $R3c$ -Raumgruppe 18 Phononenmoden auf, die in $4A_1 + 5A_2 + 9E$ Moden aufgeteilt werden. Nur die A_1 - und E -Moden sind dabei infrarot- und Raman-aktiv. Mithilfe theoretischer Berechnungen [199] können den neun E -Phononenmoden in BFO bestimmte Schwingungen zugeordnet werden: Die zwei niederenergetischen Moden $E(1)$ und $E(2)$ stammen von den Bi-Schwingungen, die sechs höherenergetischen Moden $E(4)$ bis $E(9)$ sind hauptsächlich durch die Sauerstoffbewegungen gegeben und das verbleibende Phonon $E(3)$ ist der Schwingung des Eisenions

zuzuschreiben. Aus der Literatur [197] ist bekannt, dass jede Phononenmode im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K eine individuelle Temperaturabhängigkeit besitzt: E(1), E(2), E(6) und E(8) schieben mit zunehmender Temperatur zu niedrigeren Energien, E(3), E(4), E(5) und E(9) sind quasi temperaturunabhängig und E(7) schiebt zu höheren Energien.

Um die Temperaturabhängigkeit der photoinduzierten Absorptions-Features mit den Phononen in BFO zu vergleichen, wurden die Phononenpositionen von Ref. [197] extrahiert und auf ihre Raumtemperaturposition normiert. In Abb. 7.10 sind die vielversprechensten Phononenmoden von Lobo *et al.* [197] (grüne Symbole), sowie die photoinduzierten Absorptions-Features als Funktion der Temperatur dargestellt. Es fällt auf, dass eine sehr starke Ähnlichkeit zwischen der Temperaturentwicklung der Phononen und den photoinduzierten Absorptions-Features besteht. Das Absorptions-Feature A verhält sich über den gesamten Temperaturbereich ähnlich zur Phononenmode E(2), Feature B schiebt ähnlich zur Phononenmode E(7) und Feature C ist über den gesamten Temperaturbereich sehr nahe an den Moden E(6) und E(8).

Es sollte jedoch angemerkt werden, dass die im Verhältnis starke Temperaturabhängigkeit von Feature C womöglich auch durch den temperaturabhängigen Shift des Absorptionsanstiegs kommen könnte (siehe Abb. 7.7): Die wahre Position des Features könnte eventuell bei noch höheren Energien sein, die der Absorptionsanstieg allerdings abschneidet.

Wird angenommen, dass das Absorptions-Feature C durch eine rein symmetrische Funktion gegeben ist (z.B. durch eine Gaußfunktion), so könnte diese durch den Absorptionsanstieg deformiert werden. Im Folgenden soll dieses Szenario simuliert werden. Der Absorptionsanstieg im Transmissionsspektrum wird dabei durch eine thermisch verbreiterte Stufenfunktion mit folgender Form dargestellt [223]:

$$I_{\text{Stufe}}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(100hc_0 \frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{\text{gap}}}{k_B T} \right), \quad (7.6)$$

mit h als Planckschen Wirkungsquant, c_0 ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $\tilde{\nu}_{\text{gap}}$ beschreibt die Bandlücke des Materials, k_B stellt die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur dar. Wird eine Gaußfunktion mit Gleichung (7.6) multipliziert und dieses Produkt an Feature C angefitet (siehe Abb. 7.12, rotes Spektrum), so kann das Absorptions-Feature überraschend gut wiedergegeben werden. Die entsprechende Gaußfunktion ist ebenfalls in Abb. 7.12 dargestellt (blaue Kurve). Die energetische Position von Feature C könnte somit tatsächlich etwas höher liegen (Position der Gaußfunktion: $17\,227\text{ cm}^{-1} \approx 2,14\text{ eV}$). Auch dessen Intensität wäre damit in Wirklichkeit noch größer. Die beiden Kristallfeldanregungen könnten in ähnlicher Weise die Features A und B etwas deformieren. Jedoch ist dessen Einfluss viel geringer, da die Intensitäten der Kristallfeldanregungen im Verhältnis zum Absorptionsanstieg deutlich kleiner sind.

Vorangegangene Photostruktionsmessungen konnten zeigen, dass die photoinduzierte Ausdehnung von BFO auch von magnetischen Feldern abhängt [14]. Deshalb erscheint es auch naheliegend, dass zwischen den photoinduzierten Absorptions-Features und den magnetischen Spins von BFO eine Wechselwirkung bestehen

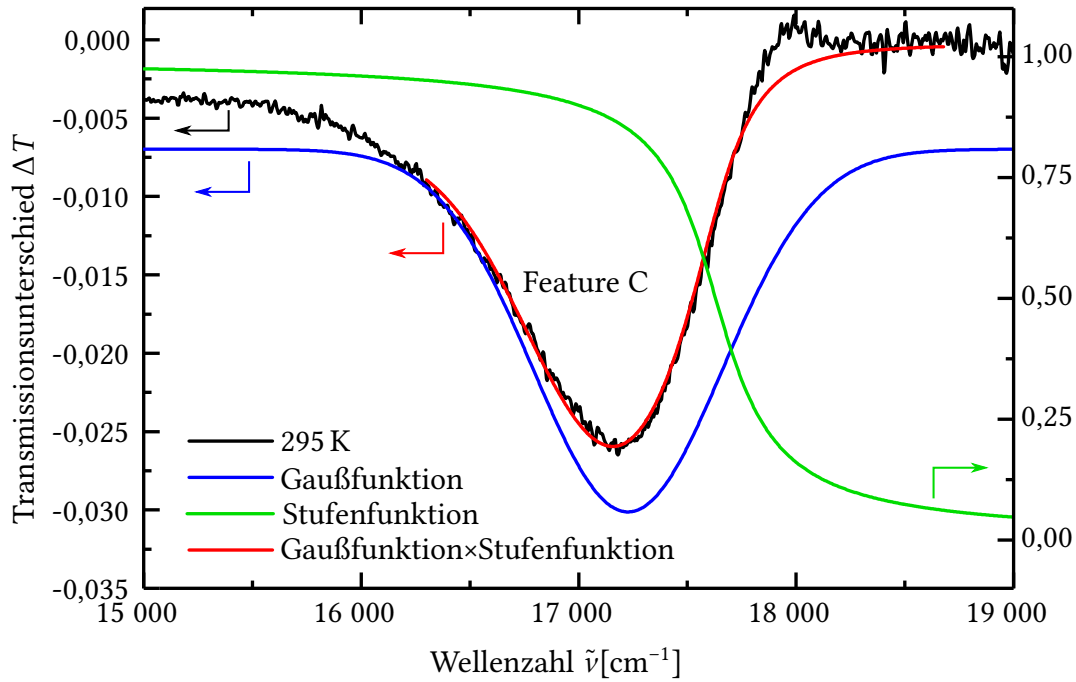


Abbildung 7.12: Fit von Feature C über das Produkt einer Gaußfunktion und einer thermisch verbreiterten Stufenfunktion (rote Kurve). Die schwarze Kurve stellt das Transmissionsunterschiedsspektrum bei 295 K während des Abkühlzykluses dar. Die blaue Funktion simuliert die aus dem Fit ermittelte Gaußfunktion. Die Pfeile deuten die zugehörige y-Achse an.

könnte. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass BFO unterhalb von ca. 200 K Spinlaseigenschaften zeigt [224–226]. Diese könnten womöglich die Temperaturhysterese der photoinduzierten Absorptions-Features unterhalb von 200 K erklären.

Bei mehreren vorangegangenen temperaturabhängigen Messungen an BFO wird immer wieder von Anomalien bei bestimmten Temperaturen berichtet [115–117, 219, 220, 227]. Diese werden auf Spinreorientierungen zurückgeführt: Auf der BFO-Oberfläche finden temperaturinduzierte Phasenübergänge statt [226], die zu Verzerrungen im BFO-Gitter führen. Durch den piezoelektrischen- und ME-Effekt können bereits kleinste Gitterverspannungen die Spinordnung verändern [228]. In der Literatur treten bei ungefähr 240 K, 200 K, 140 K und 90 K solche Spinreorientierungen der Magnonen auf, was gut zu den Anomalien in den photoinduzierten Absorptions-Features in dieser Arbeit passt (245 K, 195 K und 70 K). Da die Literatur im Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Magnonenmoden nicht komplett ist [117, 219, 220], kann an dieser Stelle jedoch nicht weiter ausgeführt werden, welche Magnonenmode eventuell mit den photoinduzierten Absorptions-Features eine Wechselwirkung eingehen könnten. Im Gegensatz zu den Schwingungsmoden sind die Spinanregungen sensitiv auf magnetische Felder. Um eine mögliche Kopplung zwischen den photoinduzierten Features und den Magnonen direkt zu untersuchen, sollten die hier vorgestellten Transmissionsmessungen auch noch innerhalb eines magnetischen Feldes durchgeführt werden. Interessanterweise können in BFO auch die Kristallfeldanregungen mit den Magnonen eine Wechselwirkung eingehen [82]. Eine Kopplung der Kristallfeldanregungen mit den photoinduzierten Features erscheint

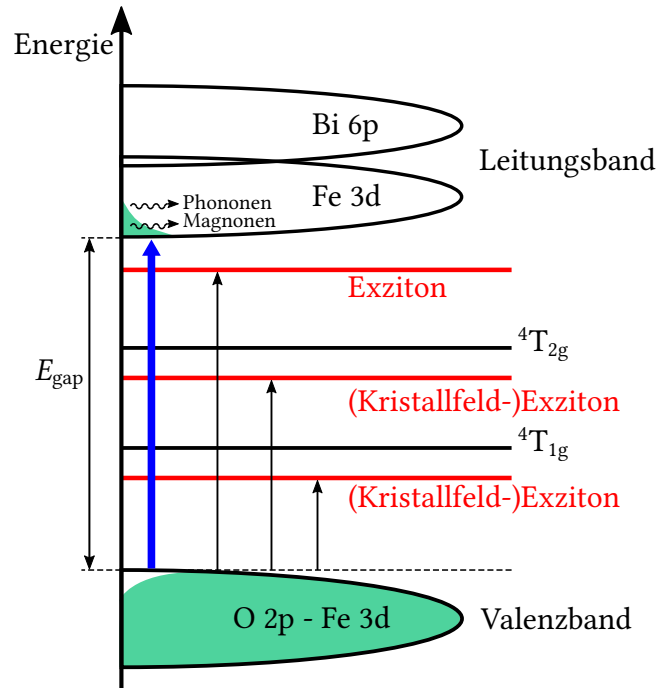


Abbildung 7.13: Bandstruktur von BFO im Bereich der Bandlücke mit den drei zusätzlichen laserinduzierten Anregungen.

damit ebenso möglich.

Das elektronische Bandschema von BFO während der Illumination mit elektromagnetischer Strahlung ist auf Grundlage dieses Messzykluses in Abb. 7.13 dargestellt. Diese Zeichnung baut dabei auf Abb. 2.12 auf: Es besteht aus dem Valenzband (VB), dem Leitungsband (CB) und den zwei lokalen Kristallfeldanregungen (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ und ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$), die sich in der Bandlücke befinden. Durch die Bestrahlung werden Elektronen vom VB in das LB angeregt. Ihre überschüssige Energie geben die Elektronen über die Emission von Phononen und Magnonen an das Gitter ab. Während der Laserillumination entstehen zwischen dem VB und LB drei zusätzliche Niveaus (dargestellt in rot). Die zwei niederenergetischen Anregungen könnten, wie eben erwähnt, eventuell mit den Kristallfeldanregungen verknüpft sein. Werden die photoinduzierten Features wie in Ref. [18] als Exzitonen interpretiert, so beschreibt der Begriff *Kristallfeldexziton* dabei die Kopplung der Exzitonen mit der entsprechenden Kristallfeldanregung. Das am höchsten liegende Absorptions-Feature ist dementsprechend mit der Ladungs-Transfer-Anregung über die Bandlücke verknüpft. Möglicherweise könnte dieses Exziton aber auch mit noch höher liegenden Kristallfeldanregungen verbunden sein [212]. Die drei schwarzen Pfeile zeigen die Anregungen in die photoinduzierten Niveaus an.

7.4 Druckabhängigkeit des Photostriktionseffekts

Dieses Unterkapitel stellt die optischen Messungen am Photostriktionseffekt in BiFeO_3 unter hydrostatischem Druck vor. Der untersuchte Druckbereich dieser

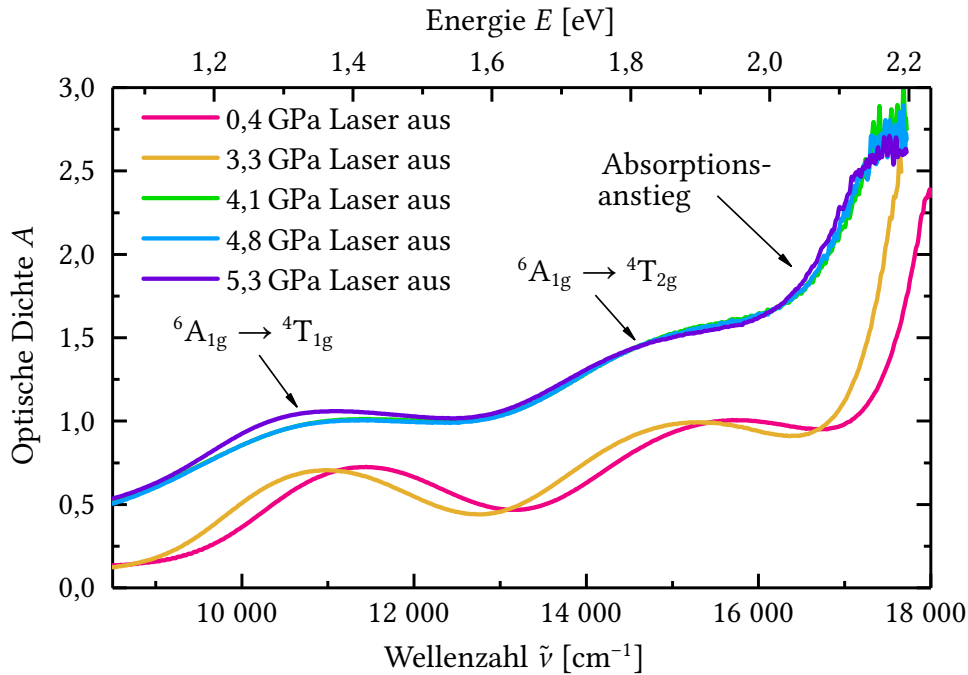


Abbildung 7.14: Ausgewählte optische Dichte-Spektren von BiFeO_3 im Druckbereich von 0,4 GPa bis 5,3 GPa.

Messreihe reicht von 0,4 GPa bis 5,2 GPa (schließt also mindestens einen Phasenübergang von BFO mit ein, siehe Abb. 2.13). Der in Abschnitt 4.3 vorgestellte Standardversuchsaufbau (Anregungslaser: MBL-III-473, $P = 23,5 \text{ mW}$) wird dabei um eine Sammellinse zwischen Laser und dem kleinen 45° -Spiegel erweitert. Dadurch verringert sich der Strahlendurchmesser des Lasers auf der Probe (Spotgröße auf der Probe $\approx 200 \mu\text{m}$) und die Energiedichte des Lasers nimmt dementsprechend zu (Energiedichte des Lasers auf der Probe $\approx 750 \text{ mW/mm}^2$). Diese Energiedichte ist auf der einen Seite zwar deutlich größer als bei den anderen hier durchgeführten Messungen, ist aber auf der anderen Seite immer noch deutlich kleiner, als bei den pump-probe-Messungen in Abschnitt 6.2. Damit können auch die hier gezeigten photoinduzierten Absorptions-Features auf keine Temperaturerhöhung der Probe zurückgeführt werden. Da trotz der höheren Energiedichte des Anregungslasers die photoinduzierten Effekte extrem klein sind, wird für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis jede Messung bis zu fünf mal wiederholt. Anschließend wird der entsprechende Mittelwert der Spektren gebildet. Bei der verwendeten Probe handelt es sich um ein kleines Stück der Multidomänenprobe K1.1 (laterale Abmessungen ca. $150 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m} \times 35 \mu\text{m}$).

Die Abb. 7.14 stellt zur besseren Übersichtlichkeit nur die optischen Dichte-Spektren bei ausgewählten Drücken ohne Laserbestrahlung dar. Alle optischen Dichte-Spektren zeigen einen ähnlichen Verlauf mit den zwei d-d-Kristallfeldanregungen (${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$), sowie dem steilen Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Mit zunehmendem Druck schieben sowohl die Kristallfeldanregungen als auch der Absorptionsanstieg zu niedrigeren Energien. Im Druckbereich zwischen 3,5 GPa und 4,1 GPa erhöht sich schlagartig das gesamte Level der Spektren (siehe Abb. 7.14). Die Farbe der Probe ändert sich dabei ebenfalls massiv: Sie besitzt zwischen 0,4 GPa und

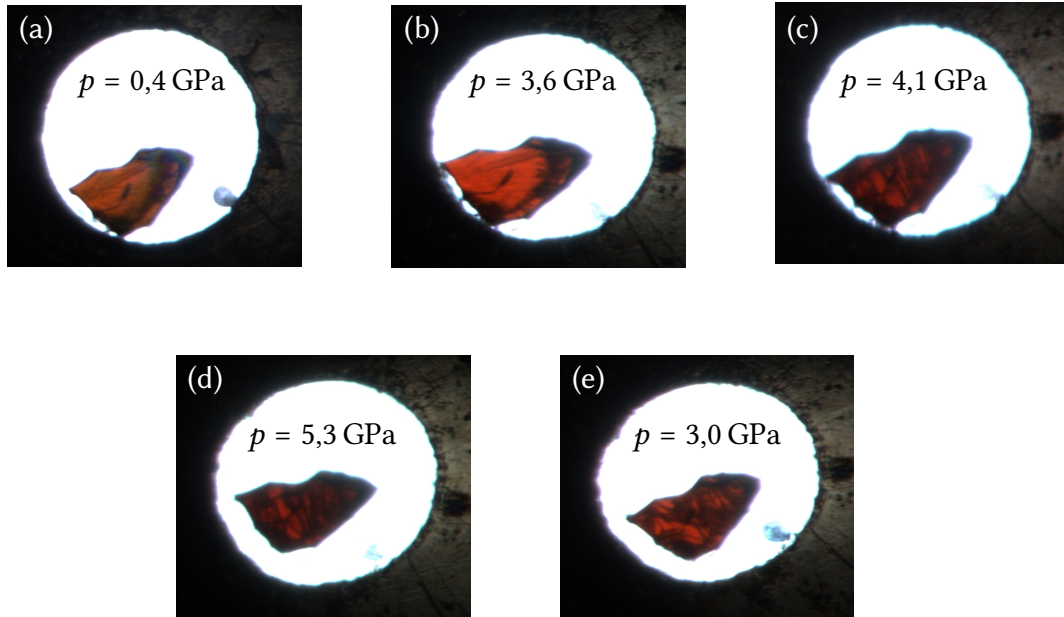


Abbildung 7.15: Fotos der BFO-Probe während des Druckzykluses von 0,4 GPa bis 5,3 GPa. Die Bilder (a) bis (d) wurden während der Druckerhöhung aufgenommen und das Photo in (e) wurde während der Druckreduktion gemacht.

3,5 GPa einen eher roten Farbton [siehe Abb. 7.15(a)-(b)] und sieht bei $p_c = 4,1$ GPa nahezu komplett schwarz aus [siehe Abb. 7.15(c)]. Bei weiterer Druckerhöhung bis 5,3 GPa sind in den Spektren nur noch marginale Veränderungen zu sehen, wobei sich hauptsächlich die Kristallfeldanregung ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ etwas stärker ausprägt. Die Farbe der Probe bleibt zwischen 4,1 GPa und 5,3 GPa nahezu konstant schwarz [siehe Abb. 7.15(c)-(d)].

Bei der Dekompression der Probe ist zu erkennen, dass die druckinduzierten Veränderungen der Spektren nicht reversibel sind (siehe Abb. 7.16). So sind die Kristallfeldanregungen während der Druckreduzierung deutlich weniger ausgeprägt als bei der Druckerhöhung. Auch das gesamte Spektrum verbleibt auf einem insgesamt höheren Niveau und ist eher mit den Spektren oberhalb des kritischen Druckes p_c vergleichbar. Die Farbe der Probe bei 3,6 GPa (Druckerhöhung) und bei 3,0 GPa (Druckreduzierung) unterscheiden sich ebenfalls stark voneinander [siehe Abb. 7.15(d)-(e)]. So ist die Farbe der Probe während des Druckablassens bei 3,0 GPa immer noch vergleichbar mit der Farbe von BFO bei 5,3 GPa.

Die Positionen der einzelnen Anregungen werden, wie auch in den vorhergehenden Unterkapiteln, mittels zweier Gauß- und einer Lorentzfunktion bestimmt. Bei einem Druck von 0,4 GPa befinden sich die Kristallfeldanregungen bei $(11\,366 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$) und $(15\,437 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,91 \text{ eV}$). Diese Ergebnisse passen ebenfalls gut mit den bereits in der Literatur veröffentlichten Werten überein [34]. Der Absorptionsanstieg besitzt bei $(17\,812 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,21 \text{ eV}$) den optischen Dichtewert von 2,0, was gut zu den weiter oben erwähnten Werten passt. Wird der angelegte Druck erhöht, so schieben die Position der beiden Kristallfeldanregungen, sowie der Absorptionsanstiegs stetig zu niedrigeren Energien (siehe Abb. 7.14). Innerhalb des Druckbereichs von 0,4 GPa bis 3,5 GPa verändert die Probe dabei auch leicht ihre

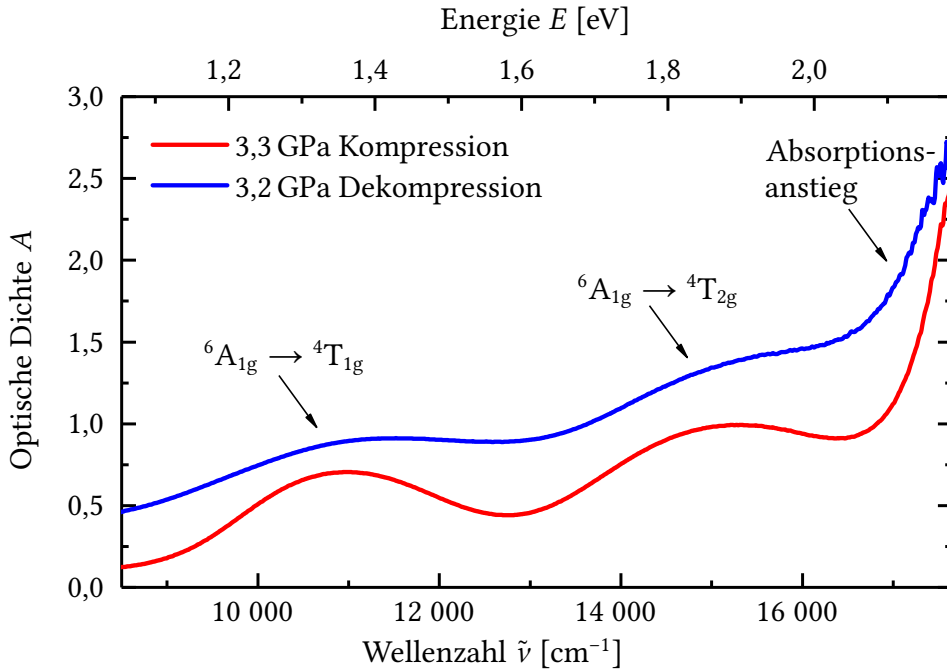


Abbildung 7.16: Vergleich der optischen Dichte-Spektren von BiFeO_3 während der Druckerhöhung (3,3 GPa) und der Dekompression (3,2 GPa).

Farbe von ursprünglich eher rot-braun (bei 0,4 GPa) hin zu einer rot-orangen Farbe bei 3,5 GPa. Auch oberhalb von 3,5 GPa lassen sich die optische Dichte-Spektren mittels zweier Gauß- und einer Lorentzfunktion beschreiben. In Abb. 7.17 sind die so bestimmten intrinsischen Anregungen als Funktion des Drucks dargestellt. Die Kristallfeldanregung ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ zeigt dabei zwischen 3,5 GPa und 4,1 GPa einen leichten Sprung. Auch beim Absorptionsanstieg ist ein Sprung in diesem Druckbereich zu erkennen. Mit weiterer Druckerhöhung schieben diese Anregungen wieder zu niedrigeren Energien. Die ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ -Kristallfeldanregung zeigt hingegen keine Anomalie zwischen 3,5 GPa und 4,1 GPa. Dies passt ebenfalls gut mit den Ergebnissen früherer Arbeiten überein [34].

Die Positionsveränderungen der drei intrinsischen Anregungen im Druckbereich von 0,4 GPa bis 3,5 GPa hängen stark von der druckempfindlichen $R3c$ -Phase der Probe ab. Der rhomboedrische Gitterparameter a_{rh} verkleinert sich mit zunehmendem Druck, wohingegen der Winkel α_{rh} größer wird [109]. Im Hinblick auf die FeO_6 -Oktaederstruktur nimmt der Rotationswinkel mit zunehmendem Druck ab und auch die Fe-O Bindungslänge verkleinert sich [108]. Da die Kristallfeldanregungen hauptsächlich von der lokalen FeO_6 -Oktaederstruktur abhängen, sind die Kristallfeldanregungen besonders sensitiv auf Positionsveränderungen der Fe^{3+} -Ionen. Dies macht sich an der druckinduzierten Positionsänderung der Kristallfeldanregungen bemerkbar. Vom Tanabe-Sugano-Diagramm (siehe Abb. 2.7) kann bereits darauf geschlossen werden, dass die ${}^4T_{1g}$ - und ${}^4T_{2g}$ -Kristallfeldanregungen unter Druck zu niedrigeren Energien schieben.

Die plötzliche Zunahme der optischen Dichte zwischen 3,5 GPa und 4,1 GPa rührt aller Voraussicht nach vom druckinduzierten strukturellen Phasenübergang zwischen 3,5 GPa und 4,1 GPa her [34, 109]. Der Sprung des Absorptionsanstiegs kann als

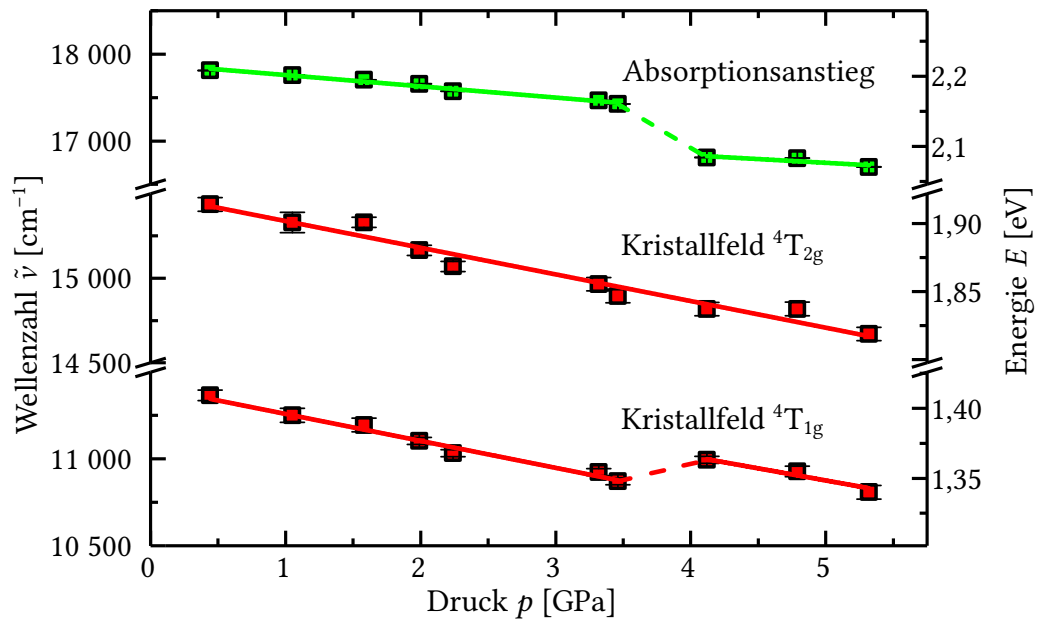


Abbildung 7.17: Energetische Position der beiden Kristallfeldanregungen ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ und des Absorptionsanstiegs als Funktion des Drucks.

Zeichen für den druckinduzierten Phasenübergang interpretiert werden, da dieser im Allgemeinen sehr sensitiv auf strukturelle Veränderungen reagiert [34].

Im Folgenden soll nun auf die photoinduzierten spektralen Änderungen eingegangen werden. Die Abb. 7.18 zeigt dabei zum Vergleich die Absorptionsspektren von

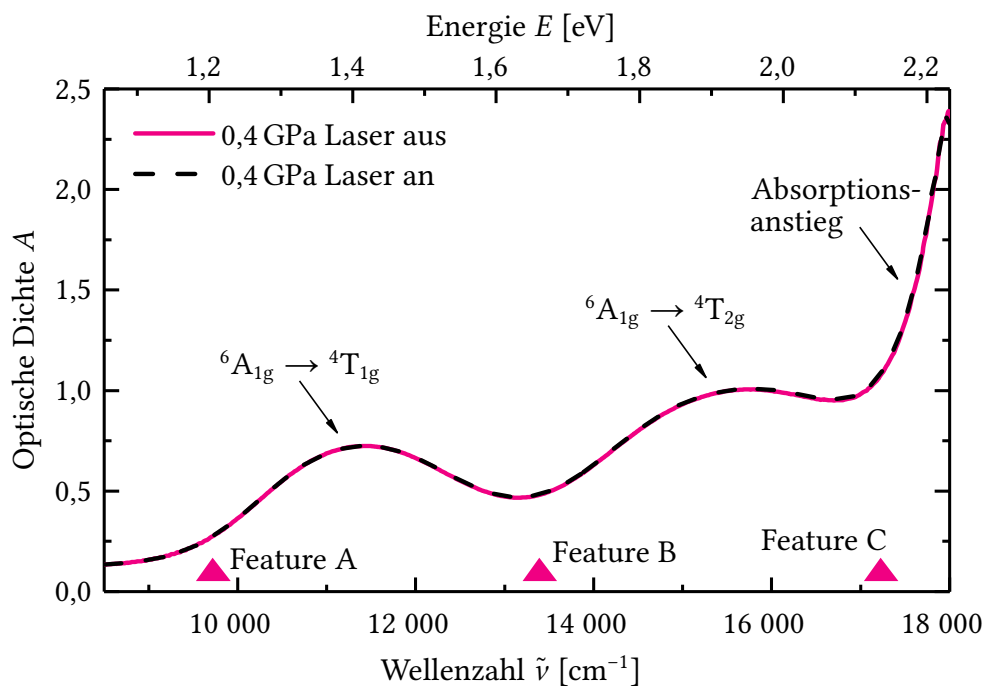


Abbildung 7.18: Optische Dichte-Spektren von BFO bei einem Druck von 0,4 GPa mit und ohne Laserbestrahlung. Die roten Dreiecke symbolisieren die Energiepositionen der Feature A, B und C.

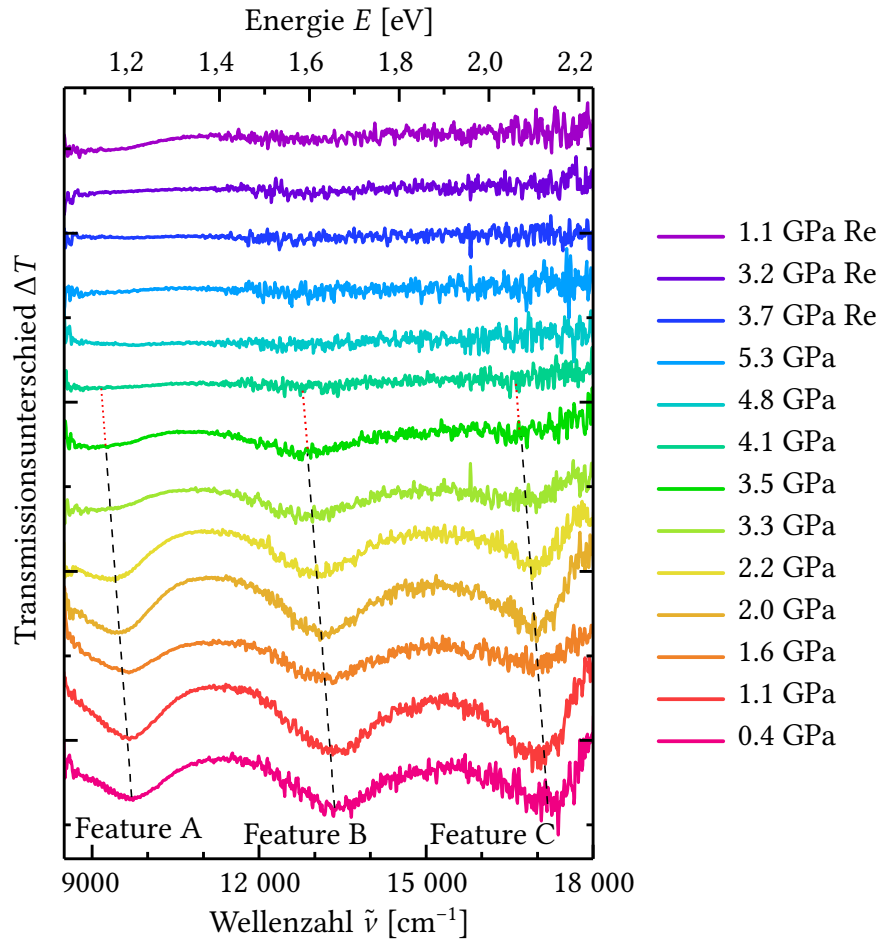


Abbildung 7.19: Transmissionsunterschiedsspektren im Druckbereich von 0,4 GPa bis 5,3 GPa. Die Spektren, die während der Dekompression aufgenommen wurden, enthalten im Namen den Zusatz „Re“. Die gestrichelten Linien zeigen den druckinduzierten Shift der Absorptions-Features.

BFO bei 0,4 GPa mit und ohne Laserbestrahlung. Die beiden Spektren sehen nahezu identisch aus. Auch mit der zusätzlichen Laserbestrahlung zeigt das Spektrum von BFO die zwei Kristallfeldanregungen und den steilen Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Die photoinduzierten Änderungen sind extrem klein und in dieser Darstellung fast nicht erkennbar. Deshalb soll im weiteren Verlauf wieder die Differenz der Transmissionsspektren analysiert werden. Abbildung 7.19 zeigt die Transmissionsdifferenzspektren bei allen betrachteten Drücken von 0,4 GPa bis 5,3 GPa. Die Transmissionsunterschiedsspektren sind dabei mit einem vertikalen Offset dargestellt. Zwischen 0,4 GPa und 3,5 GPa haben die ΔT -Spektren jeweils drei asymmetrische Absorptions-Features: Feature A, Feature B und Feature C. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität der Features ab und zusätzlich schiebt jedes der drei Features zu niedrigeren Energien (gestrichelte Linie in Abb. 7.19). Bei 3,5 GPa sind Feature A und B noch klar erkennbar, wohingegen Feature C schon fast komplett verschwunden ist. Bei Drücken oberhalb von 3,5 GPa sind keine photoinduzierten Features mehr nachweisbar. Das heißt also, die Spektren sind mit und ohne Laserbestrahlung identisch. Wird der hydrostatische Druck reduziert, so ist erst ab 1,1 GPa wieder ein photoinduziertes Feature im Transmissionsunterschiedsspektrum

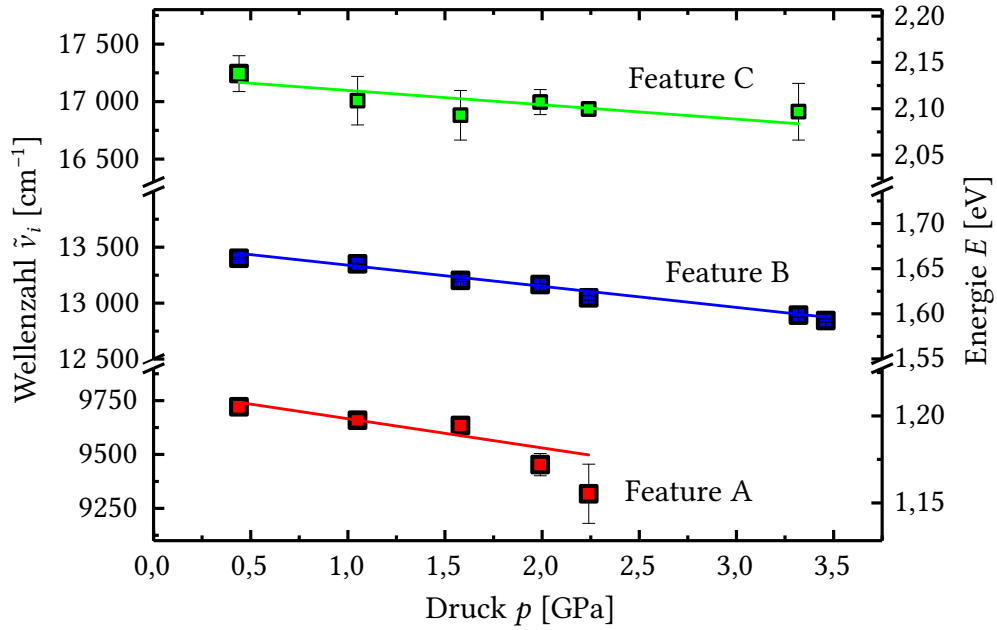


Abbildung 7.20: Druckabhängigkeit der Feature-Positionen. Jeder Feature-Zweig kann im Rahmen der Messgenauigkeit mithilfe einer Geraden angefitet werden.

zu erkennen [Energieposition bei ca. 9000 cm^{-1} ($\approx 1,12 \text{ eV}$)]. Damit verhalten sich die Absorptions-Features irreversibel.

Um die genauen Positionen der einzelnen Features zu erhalten, wird jedes photoinduzierte Feature mit der BWF-Funktion angefitet. Beim niedrigsten Druck (0,4 GPa) besitzen die Features damit folgende Positionen:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu}_A &= 9721 \text{ cm}^{-1} (\approx 1,21 \text{ eV}) \\ \tilde{\nu}_B &= 13400 \text{ cm}^{-1} (\approx 1,66 \text{ eV}) \\ \tilde{\nu}_C &= 17243 \text{ cm}^{-1} (\approx 2,14 \text{ eV}).\end{aligned}$$

Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Feature-Positionen von BFO unter normalen Bedingungen [18]. In Abb. 7.18 zeigen die roten Dreiecke die Position der Features bei 0,4 GPa.

In Abb. 7.20 sind die Energiepositionen der Feature A, B und C als Funktion des Drucks dargestellt. Es ist zu erkennen, dass jedes Feature einen individuellen Rot-Shift im Druckbereich von 0,4 GPa bis 3,5 GPa besitzt. Die Position von Feature A wurde allerdings nur bis 2,2 GPa bestimmt, da für höhere Drücke das Feature sehr breit wird. Außerdem wird es schon teilweise vom Detektor abgeschnitten.

Bei den druckabhängigen Messungen in dieser Arbeit wurde bisher gezeigt, dass sowohl die intrinsischen Anregungen, als auch die photoinduzierten Features kontinuierlich zu niedrigeren Energien schieben. Wird nun für jeden Druck den energetischen Unterschied zwischen den intrinsischen Anregungen und dem jeweils benachbarten (niedriger liegenden) photoinduzierten Feature aufgetragen (siehe Abb. 7.21), so ist zu erkennen, dass diese Energieunterschiede konstant sind. Dies verstärkt die in Abschnitt 7.3 bereits erwähnte Idee, dass die photoinduzierten Features mit den intrinsischen Anregungen verknüpft sein könnten. Der druckabhängige

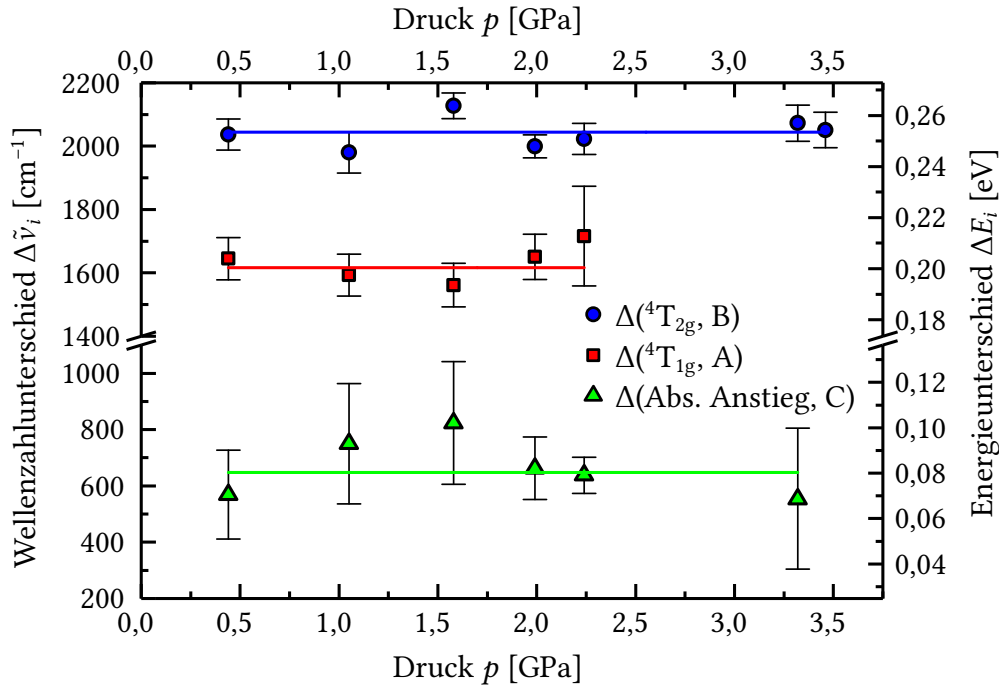


Abbildung 7.21: Energetischer Unterschied $\Delta(X, Y)$ zwischen den Kristallfeldanregungen/Absorptionsanstieg X und dem entsprechenden Absorptionsfeature Y . Jeder Zweig kann mithilfe einer konstanten Funktion angenähert werden.

Shift der intrinsischen Anregungen könnte damit in BFO die Verschiebung der photoinduzierten Absorptions-Features bestimmen. Wie bereits in Abschnitt 7.1 erwähnt, könnte für den höherliegenden Absorptionsanstieg auch die Energieposition der Lorentzfunktion als Maß für die energetische Position gewählt werden. Der Energieunterschied ΔE zwischen dem Absorptionsanstieg und den darunter liegenden photoinduzierten Absorptions-Features unterscheidet sich bei den beiden Methoden nur in einem konstanten, vertikalen Offset. Somit ergibt sich auch bei dieser Analyse eine konstante Druckabhängigkeit.

Die Verknüpfung der photoinduzierten Absorptions-Features mit den intrinsischen Anregungen könnte auch erklären, warum sich das von Wen *et al.* [148] gefundene photoinduzierte Absorptions-Feature bei höheren Energien befindet als das in dieser Arbeit gefundene Feature C: Die Messungen von Ref. [148] wurden an dünnen BFO-Filmen durchgeführt, bei denen sich der Absorptionsanstieg ebenfalls bei höheren Energien befindet.

Bei den druckabhängigen Messungen liegt die Vermutung nahe, dass die photoinduzierten Features mit der energetisch höher liegenden intrinsischen Anregungen schieben. Sowohl die Kristallfeldanregungen, als auch der Absorptionsanstieg hängen stark vom angelegten Druck ab. Bei den temperaturabhängigen Messungen (siehe Abschnitt 7.3) wurde hingegen eine Kopplung zwischen den Absorptions-Features und den Phononenmoden vermutet. Dies könnte deshalb möglich sein, da der Einfluss der Kristallfeldanregungen während des Temperaturzykluses nahezu konstant ist (die Kristallfeldanregungen verbleiben während des gesamten Temperaturzykluses weitestgehend an ihren energetischen Positionen). In Abb. 7.22 ist der

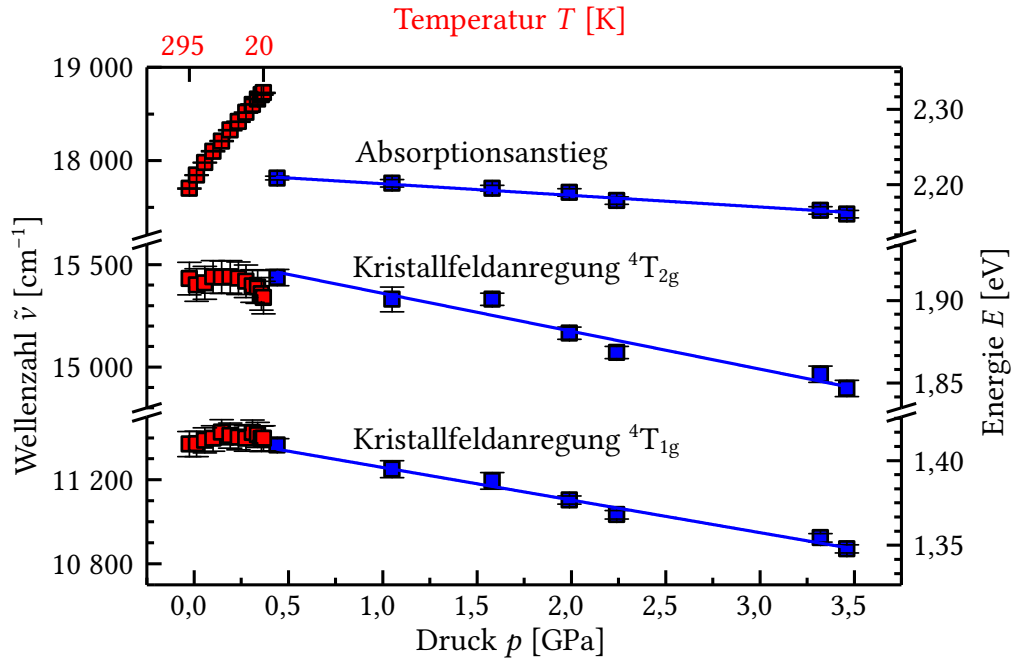


Abbildung 7.22: Positionsvergleich der intrinsischen Anregungen während des Druck- und Temperaturzykluses. Die Temperaturskala wurde über das Verhältnis der Gitterparameter an die Druckskaala angepasst.

Vergleich zwischen den energetischen Positionen der intrinsischen Anregungen während des Druck- und Temperaturzykluses dargestellt. Die Einteilung der Temperatur- und Druckachse geschieht dabei über das Verhältnis der pseudokubischen Gitterparameter a_{pc} und c_{pc} . Für die Kalibration wurden die Gitterkonstanten unter hohen Drücken aus der Studie von Haumont *et al.* [108] extrahiert und die Gitterparameter von BFO bei tiefen Temperaturen wurden aus der Arbeit von Palewicz *et al.* [113] entnommen. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise ist im Anhang zu finden (siehe Anhang A).

Es ist unschwer zu erkennen, dass das Abkühlen die interatomaren Abstände bei Weitem nicht so stark deformiert wie der angelegte Druck. Dadurch verändern sich auch die strukturellen Parameter während des Temperaturzykluses weniger stark als beim Druckzyklus. Dementsprechend schieben die Kristallfeldanregungen beim Temperaturzyklus auch weniger als bei den druckabhängigen Messungen. Bei den temperaturabhängigen Messungen hat sich somit eine Möglichkeit ergeben um das Verhalten der photoinduzierten Absorptions-Features zu studieren ohne dass sich der Einfluss der Kristallfeldanregungen wesentlich ändert.

Trotzdem soll auch bei den druckabhängigen Daten eine eventuelle Kopplung der Absorptions-Features an die Phononen überprüft werden. Die meisten IR- und Raman-aktiven Phononenmoden schieben unterhalb von p_c mit zunehmendem Druck zu höheren Energien. Beispielhaft wird dies anhand der Phononenmode E(7) in Abb. 7.23 gezeigt. Die IR-Daten wurden dabei aus Ref. [108] entnommen und die Raman-Daten aus Ref. [34]. Anschließend wurden beide auf ihre Energieposition bei normalen Bedingungen normiert. Nur die Phononenmode E(6) schiebt mit zunehmendem Druck zu niedrigeren Energien (siehe Abb. 7.23) und könnte am ehesten noch

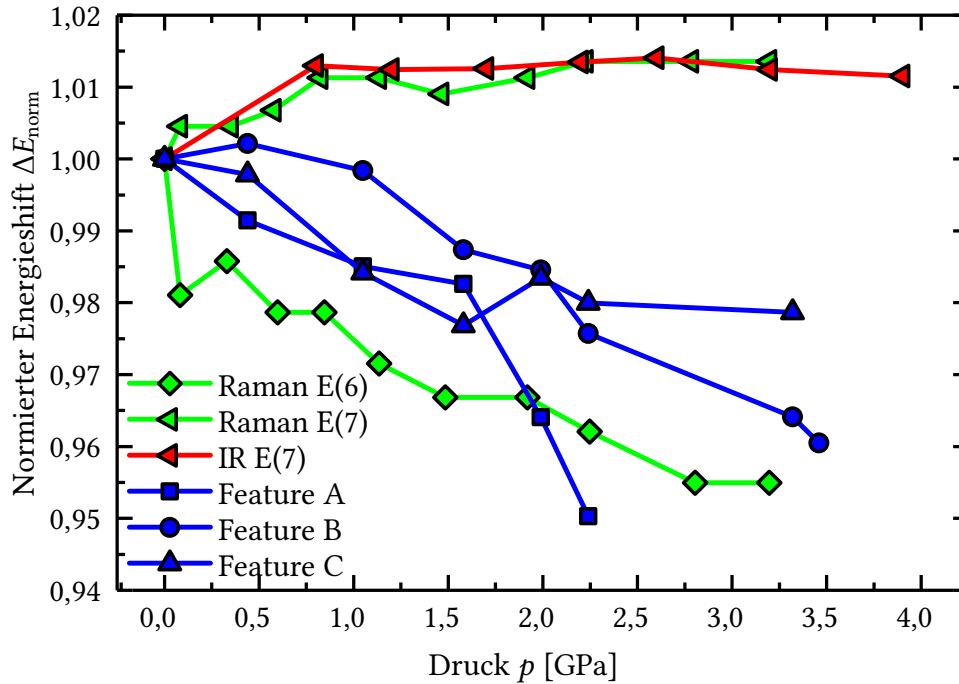


Abbildung 7.23: Normierter Energieshift der photoinduzierten Absorptions-Features als Funktion des Drucks (blaue Symbole). Die Absorptions-Features wurden auf ihre Energieposition bei normalen Umgebungsbedingungen normiert. Die entsprechenden Raumtemperaturdaten stammen von Burkert *et al.* [18]. Zusätzlich ist auch noch die Druckabhängigkeit von einigen Phononenmoden dargestellt: Die Phononenmoden aus den Ramanmessungen stammen von Gómez-Salces *et al.* [34] (grüne Symbole). Zum Vergleich enthält die Abbildung auch noch die IR-aktive Phononenmode E(7). Diese wurde von der Veröffentlichung von Haumont *et al.* [108] extrahiert. Die Phononenmode bei Umgebungsdruck stammt von Lobo *et al.* [197].

die druckinduzierte Positionsänderung der photoinduzierten Absorptions-Features erklären.

Die Intensitäten der photoinduzierten Absorptions-Features sind ebenfalls stark vom angelegten Druck abhängig: Nimmt der Druck zu, so nimmt die Intensität der Absorptions-Features allmählich ab, bis die Features schließlich beim kritischen Druck p_c des ersten strukturellen Phasenübergangs verschwinden. Damit kann auch ausgeschlossen werden, dass die Absorptions-Features auf laserinduzierte Heizeffekte zurückzuführen sind. Interessanterweise nimmt auch die elektrische Polarisation von BFO in der $R3c$ -Phase mit zunehmendem Druck ab und verschwindet ebenfalls oberhalb von p_c . Während der Dekompression erscheint nur das Feature A wieder bei 1,1 GPa, was einen irreduziblen Prozess andeutet. Was die Reversibilität des druckinduzierten strukturellen Übergangs in BFO betrifft, so sind die Informationen in der Literatur nicht konsistent: Haumont *et al.* [108] fand mittels Röntgendiffraktometrie-messungen eine komplette Reversibilität aller Hochdruckphasen von BFO (nachdem der Druck auf bis zu 37 GPa erhöht wurde). Im klaren Gegensatz stehen dazu die Hochdruck-Röntgendiffraktometrie-messungen von Belik *et al.* [103]: Während der Dekompression entdeckten sie eine Mischung aus der $Pbam$ - und $R3c$ -Phase unterhalb von 0,9 GPa. Interessanterweise erscheint in der vorliegenden Arbeit wieder

das Absorptions-Feature A bei 1,1 GPa, was recht nahe an 0,9 GPa liegt.

7.5 Vergleich von Ein- und Multidomänenproben

In diesem Unterkapitel soll der Einfluss der Laserbestrahlung auf Ein- und Multidomänenproben von BFO untersucht werden. Diese Messungen werden wieder mit dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Standardversuchsaufbau durchgeführt (Anregungslaser: MBL-III-473, $\lambda=473$ nm, $P=23,5$ mW). Für diese Messreihe werden drei unterschiedliche Proben untersucht: Probe K1.1 (Multidomänenprobe), Probe K2.2 (Eindomänenprobe) und Probe V3.1 (Eindomänenprobe). Die Messpositionen der Proben sind in Abb. 5.5 bis 5.7 markiert. Bei der Probe K1.1 wurde der Messspot 1 verwendet.

In Abb. 7.24 sind die entsprechenden optischen Dichte-Spektren der drei Proben mit und ohne Laserbestrahlung dargestellt. Alle sechs Spektren enthalten die zwei d-d-Kristallfeldanregungen (${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$, ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$) und den steilen Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Die Lage der Kristallfeldanregungen wurde wieder mithilfe eines Fits (pro Kristallfeldanregung eine Gaußfunktion und für den Absorptionsanstieg eine Lorentzfunktion) bestimmt (siehe Tabelle 7.5). Ohne Laserbestrahlung stimmen die Positionen der Kristallfeldanregungen von K1.2 und K2.2 gut überein (die Unsicherheit der Fits für die beiden Proben beträgt wiederum ca. ± 50 cm^{-1}). Bei der Probe V3.1 ist hingegen die Unsicherheit des Fits etwas größer (ca. ± 100 cm^{-1}), da die Kristallfeldanregungen weniger stark ausgeprägt sind und damit

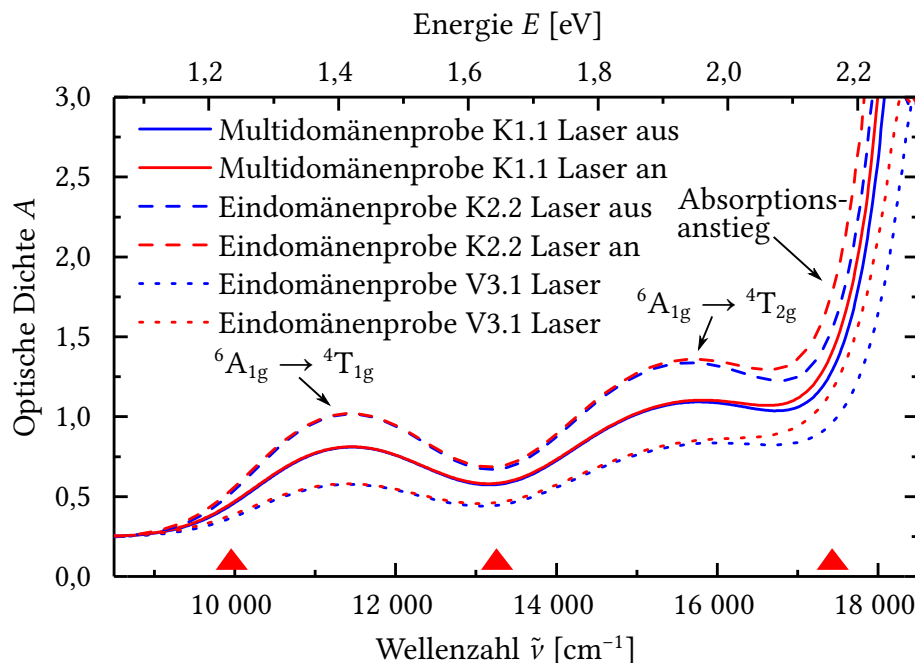


Abbildung 7.24: Vergleich der optischen Dichte-Spektren von Ein- und Multidomänenproben (Multidomänenprobe: K1.1, Eindomänenproben: K2.2, V3.1). Die roten Dreiecke deuten die energetischen Positionen der laserinduzierten Anregungen an.

Probe	Laser aus [cm^{-1}]			Laser an [cm^{-1}]		
	${}^4\text{T}_{1g}$	${}^4\text{T}_{2g}$	Absorb.	${}^4\text{T}_{1g}$	${}^4\text{T}_{2g}$	Absorb.
K1.1	11 354	15 450	17 828	11 359	15 424	17 746
K2.2	11 383	15 410	17 668	11 350	15 387	17 539
V3.1	11 301	15 479	18 139	11 254	15 386	17 953

Tabelle 7.5: Lage der Kristallfeldanregungen und des Absorptionsanstiegs der Proben K1.1, K2.2 und V3.1 mit und ohne Laserbestrahlung.

breiter erscheinen. Die Energien der Kristallfeldanregungen weichen bei V3.1 gegenüber den anderen beiden Proben um bis zu 82 cm^{-1} ab. Wird der spektralen Verlauf der drei Proben ohne Laserbestrahlung (blaue Spektren) miteinander verglichen, so fällt auf, dass sich die Höhe der optischen Dichte-Spektren etwas unterscheiden. Die Probe K2.2 besitzt dabei im gesamten Verlauf die höchste optische Dichte und V3.1 die niedrigste. Dies könnte mit der Probendicke z zusammenhängen [siehe Gleichungen (4.12) und (4.14)]. K1.1 wurde auf eine Dicke von ca. $35 \mu\text{m}$ geschliffen, K2.2 hat eine Höhe von ca. $39 \mu\text{m}$ und V3.1 ist ca. $40 \mu\text{m}$ hoch. Die Unsicherheit der Dickebestimmungen befindet sich im Bereich von ca. $\pm 1 \mu\text{m}$. Absolut betrachtet erscheint ein Höhenunterschied von ca. $5 \mu\text{m}$ als recht klein, beläuft sich aber relativ gesehen auf ca. 12 %. Aus diesem Grund sollen die optischen Dichte-Spektren auf die Höhe der Proben normiert werden: Dafür wird das optische Dichte-Spektrum A durch die jeweilige Probendicke z geteilt. Diese Normierung führt zum Absorptionskoeffizienten α [siehe Gleichung (4.13)]. Im Spektrum des Absorptionskoeffizienten sind die Intensitätsunterschiede für die beiden Proben K1.1 und K2.2 nun deutlich geringer (siehe Abb. 7.25). Die Probe V3.1 zeigt hingegen sowohl bei den optischen

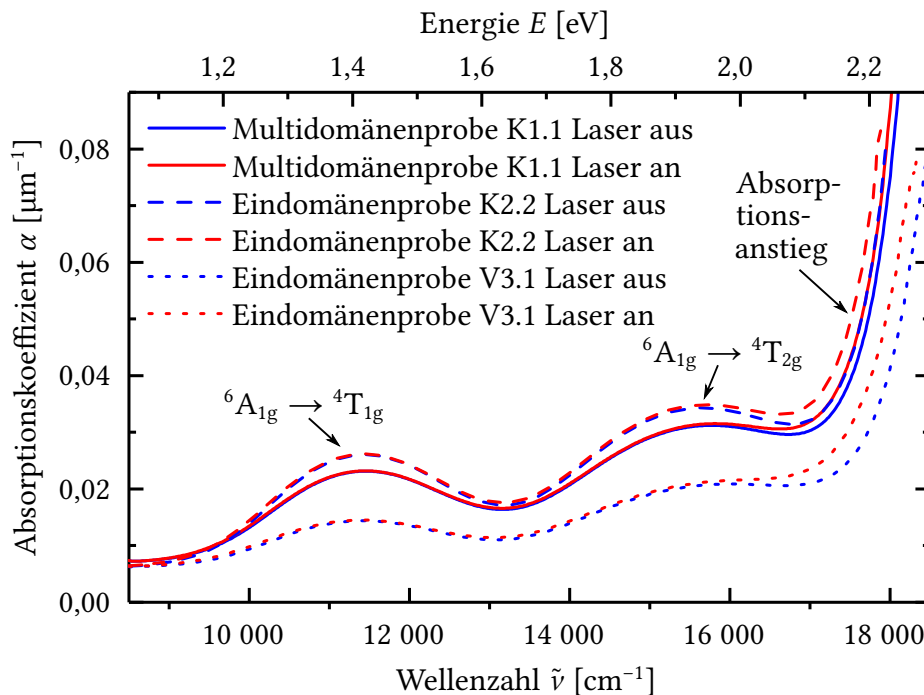


Abbildung 7.25: Vergleich des Absorptionskoeffizienten α von Ein- und Multidomänenproben (Multidomänenprobe: K1.1, Eindomänenproben: K2.2, V3.1).

Dichte-Spektren als auch beim Spektrum des Absorptionskoeffizienten eine deutlich schwächere Ausprägung der beiden Kristallfeldanregungen. Zusätzlich ist auch eine leichte Blauverschiebung des Absorptionsanstiegs zu erkennen. Grund hierfür könnten die etwas unterschiedlichen Probensynthesen von J. Kreisel und M. Viret sein. In den optischen Dichte-Spektren können die Proben hinsichtlich eines Ein- oder Multidomänenzustandes somit nicht unterschieden werden.

Während der Laserbestrahlung erscheinen die Absorptionsanstiege bei allen drei Proben bei etwas niedrigeren Energien. Zusätzlich sind bei allen drei Proben wieder kleine spektrale Unterschiede um $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24\text{ eV}$) und $13\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24\text{ eV}$) zu beobachten. Die Lage der einzelnen Kristallfeldanregungen und der Absorptionsanstiege sind ebenfalls in Tabelle 7.5 mitaufgeführt. Die Energiepositionen der Kristallfeldanregungen der beiden Proben K1.1 und K2.2 passen sowohl mit als auch ohne Laserbestrahlung gut überein. Auch hier beträgt die Fitunsicherheit ca. $\pm 50\text{ cm}^{-1}$. Die Positionen der Kristallfelder von Probe V3.1 weicht wiederum etwas von den beiden anderen Proben ab. Die größte Abweichung mit 105 cm^{-1} zwischen K1.1 und V3.1 tritt bei der Kristallfeldanregung ${}^4T_{1g}$ mit Laserbestrahlung auf, was ebenfalls mit den unterschiedlichen Herstellungsprozessen der Proben zusammenhängen könnte.

Die laserinduzierten Unterschiede sollen im Folgenden wieder anhand der Transmissionsunterschiedsspektren diskutiert werden (siehe Abb. 7.26). Alle drei BFO-Proben zeigen einen ähnlichen Verlauf mit den drei asymmetrischen Features (Feature A, Feature B und Feature C). Es fällt auf, dass sich die Intensitäten der Features von Probe zu Probe leicht unterscheiden. So sind bei der Probe V3.1 alle drei Features am stärksten ausgeprägt. Die Intensitäten der Features von Probe K1.1 und K2.2

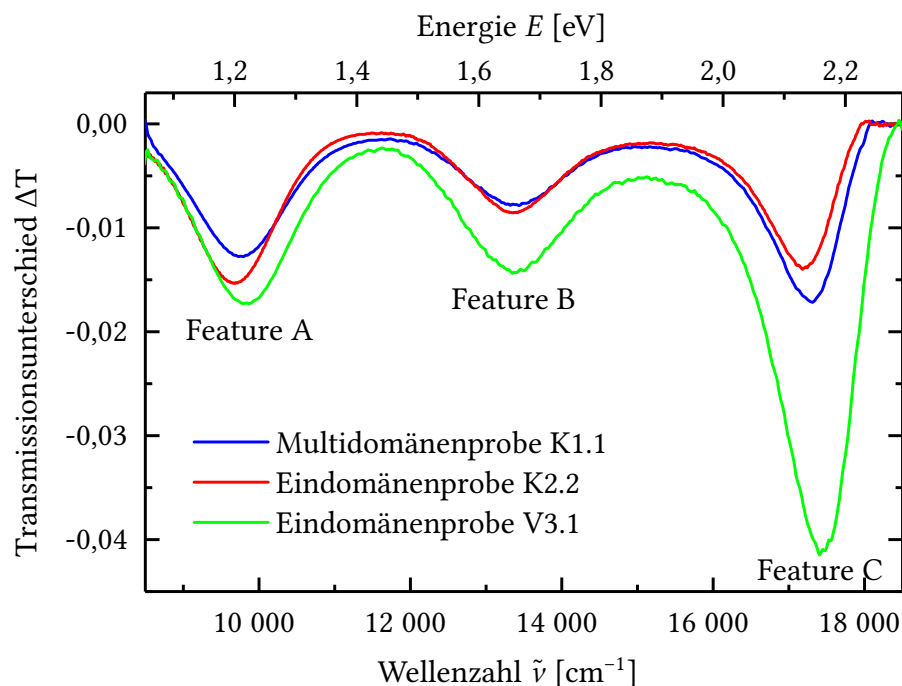


Abbildung 7.26: Vergleich der Transmissionsunterschiedsspektren von Ein- und Multidomänenproben (Eindomänenproben: K2.2, V3.1, Multidomänenprobe: K1.1).

Probe	Feature A [cm^{-1}]	Feature B [cm^{-1}]	Feature C [cm^{-1}]
K1.1	9810 ± 1	$13\,402 \pm 1$	$17\,308 \pm 10$
K2.2	9676 ± 2	$13\,373 \pm 1$	$17\,201 \pm 7$
V3.1	9834 ± 1	$13\,399 \pm 2$	$17\,439 \pm 8$
K1.1 Ref. [18]	9805	13 372	17 281

Tabelle 7.6: Die Energiepositionen der photoinduzierten Absorptions-Features der drei unterschiedlichen Proben.

sind dabei ungefähr vergleichbar. Das Intensitätsverhältnis zwischen den einzelnen Features ist für jede Probe unterschiedlich: Bei der Probe K2.2 ist das Feature A ungefähr genauso intensiv wie das Feature C. Bei der Probe V3.1 ist hingegen das Feature C deutlich stärker ausgeprägt als das Feature A. Einzig Feature B hat bei allen drei Proben die geringste Intensität. Auch hinsichtlich der energetischen Positionen der Features unterscheiden sich die drei Proben leicht. Am deutlichsten fällt dies bei Feature A auf.

Für eine qualitativere Analyse werden die Minima wieder mithilfe von BWF-Fits untersucht. Die so erhaltenen Energiepositionen sind in Tabelle 7.6 aufgelistet. Werden die Feature-Positionen der drei Proben miteinander verglichen, so fällt auf, dass alle drei Features der Probe K2.2 jeweils die niedrigsten Werte besitzen. Die Positionen von Feature B mit ca. $13\,390\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66\text{ eV}$) passen bei allen drei Proben gut überein. Die maximale Abweichung zwischen zwei Messungen beträgt nur 29 cm^{-1} (zwischen K1.1 und K2.2). Die Energiewerte von Feature A und Feature C weichen hingegen bei den drei Proben deutlich stärker voneinander ab. Die größte Abweichung von Feature A beträgt 158 cm^{-1} (zwischen V3.1 und K2.2) und bei Feature C ergibt sich ein Wert von 238 cm^{-1} (ebenfalls zwischen V3.1 und K2.2). Somit unterscheidet sich jeder BFO-Kristall leicht in der Feature-Intensität und -Position.

Insgesamt kann jedoch weder anhand der optischen Dichte-Spektren, noch anhand der laserinduzierten Transmissionsunterschiede auf eine Abhängigkeit vom Domänenzustand der Probe geschlossen werden. Die Transmissionsunterschiedsspektren haben bei den drei untersuchten Proben einen insgesamt ähnlichen Spektralverlauf und der Shift der Feature-Positionen kann im Rahmen dieser Untersuchung ebenfalls nicht als Indikator für den Domänenzustand betrachtet werden: K2.2 und V3.1 sind jeweils Eindomänenproben und zeigen bei Feature A und C jeweils den größten und kleinsten ermittelten Energiewert. Auch anhand der Feature-Intensitäten kann keine Korrelation zum jeweiligen Domänenzustand getroffen werden.

7.6 Einfluss der Polarisationsrichtung der Laserstrahlung

Im Folgenden soll nun untersucht werden, ob die Polarisationsrichtung der Laserstrahlung einen Einfluss auf die photoinduzierten Effekte in BFO hat. Für diese Messungen wird der Standardversuchsaufbau aus Abschnitt 4.3 etwas angepasst:

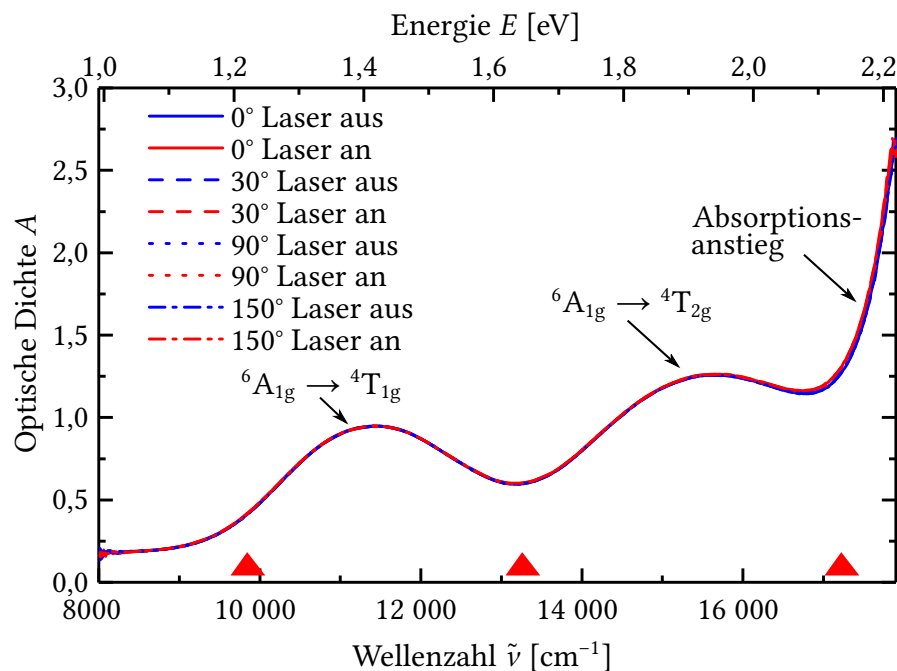


Abbildung 7.27: Optisches Dichte-Spektrum von BFO mit und ohne polarisierter Laserbestrahlung. Die hier abgebildeten Spektren wurden mit einem Polarisationswinkel der Laserstrahlen von 0°, 30°, 90° und 150° aufgenommen. Die roten Dreiecke zeigen die energetischen Positionen der photoinduzierten Absorptions-Features.

In den Strahlengang zwischen Anregungslaser und 45°-Spiegel des oberen Objekti-
 vus wird ein zusätzlicher Polarisationsfilter angebracht. Dieser Filter lässt nur das
 Laserlicht mit einer Schwingungsrichtung passieren. Wird der Polarisationsfilter
 um die y -Achse gedreht, so beleuchtet eine andere Schwingungsrichtung des Laser-
 lights den BFO-Kristall. Die Drehung des Filters geschieht dabei computergesteuert
 in 10°-Schritten. Bei diesem Aufbau wird somit ein Anregungslaser benötigt, der
 möglichst unpolarisierte Strahlung aussendet. Der MBL-III-473 Laser mit einem
 Polarisationsverhältnis von 100:1 wird deshalb durch einen CW532-04-20 Laser
 [229] der Firma Roithner LaserTechnik GmbH ersetzt. Dieser Laser sendet durch-
 gehend grünes Licht ($\lambda=532\text{ nm}$, $E=2,3\text{ eV}$) mit einer Leistung von ca. $P=20\text{ mW}$ aus.
 Da die Polarisation des grünen Laserlichts nicht gleichverteilt ist, wird noch vor
 der eigentlichen Messung die Intensität der grünen Laserstrahlung bei den ent-
 sprechenden Polarisationswinkeln bestimmt. Dafür wird der Sensor eines optischen
 Powermeters (Model 1916-R der Firma Newport) zwischen die beiden Schwarzschild-
 objektive des Hyperion-Mikroskops platziert. Die Strahlungsleistung variiert dabei
 in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung von 3,51 mW bis 7,06 mW. Auch
 der 495 nm-Langpassfilter vor der Si-Diode wird durch einen Kantenfilter mit einer
 Abschneidefrequenz von 550 nm ersetzt. Die polarisationsabhängigen Messungen
 werden an der Eindomänenprobe K2.2 (Messspot siehe Abb. 5.6) durchgeführt.

In Abb. 7.27 sind beispielhaft die optischen Dichte-Spektren mit und ohne Laser-
 bestrahlung bei ausgewählten Polarisationsrichtungen dargestellt (0°, 30°, 90° und
 150°). Alle Spektren ohne zusätzliche Laserbestrahlung (blaue Spektren) bestehen
 wiederum aus den zwei d-d-Kristallfeldanregungen und dem höherenergetischen

Absorptionsanstieg. Die Simulation des Spektrums bei 0° (eine Gaußfunktion pro Kristallfeldanregung und für den Absorptionsanstieg eine Lorentzfunktion) ergibt für die Positionen der $^4T_{1g}$ -Kristallfeldanregung einen Wert von $(11\,363 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$) und für die $^4T_{2g}$ -Anregung eine Energie von $(15\,384 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,91 \text{ eV}$), was ebenfalls gut mit der Literatur übereinstimmt [18, 82]. Die Simulation kann dabei für alle Spektren ohne Laserbestrahlung verwendet werden, da die Spektren nahezu gleich aussehen. Der Absorptionsanstieg bei $A = 2,0$ besitzt einen Wert von $(17\,690 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,19 \text{ eV}$), was gut zu den bereits vorgestellten Ergebnissen weiter oben passt. Die Spektren mit Laserbestrahlung (rote Spektren) enthalten ebenfalls die zwei Kristallfeldanregungen [$^4T_{1g}$: $(11\,365 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$), $^4T_{2g}$: $(15\,376 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,91 \text{ eV}$)], sowie den Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Die Positionen der Kristallfeldanregungen mit Laserbestrahlung sind dabei für alle Polarisationswinkel des Anregungslasers gleich. Nur die energetische Position des Absorptionsanstiegs (bei $A = 2,0$) variiert von $17\,656 \text{ cm}^{-1}$ bis $17\,677 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,19 \text{ eV}$ bis $2,19 \text{ eV}$). Durch die Laserillumination ergeben sich wiederum drei Bereiche, die sich von den Spektren ohne Laserbestrahlung unterscheiden.

Die Analyse der photoinduzierten Features findet wieder über die Transmissionsunterschiedsspektren statt, wobei der Transmissionsunterschied auf die entsprechende Laserleistung P_{Laser} normiert wird ($\Delta T_{\text{norm}} = \Delta T / P_{\text{Laser}}$). In Abb. 7.28 sind beispielhaft fünf normierte Transmissionsunterschiedsspektren dargestellt (0° , 30° , 90° , 150° und 180°). Jedes Spektrum enthält dabei wieder die drei asymmetrischen Anregungen. Im Vergleich zu den weiter oben gezeigten Spektren (siehe Abschnitt 7.1) sind die hier abgebildeten Transmissionsunterschiedsspektren deutlich verrauschter. Dies hängt

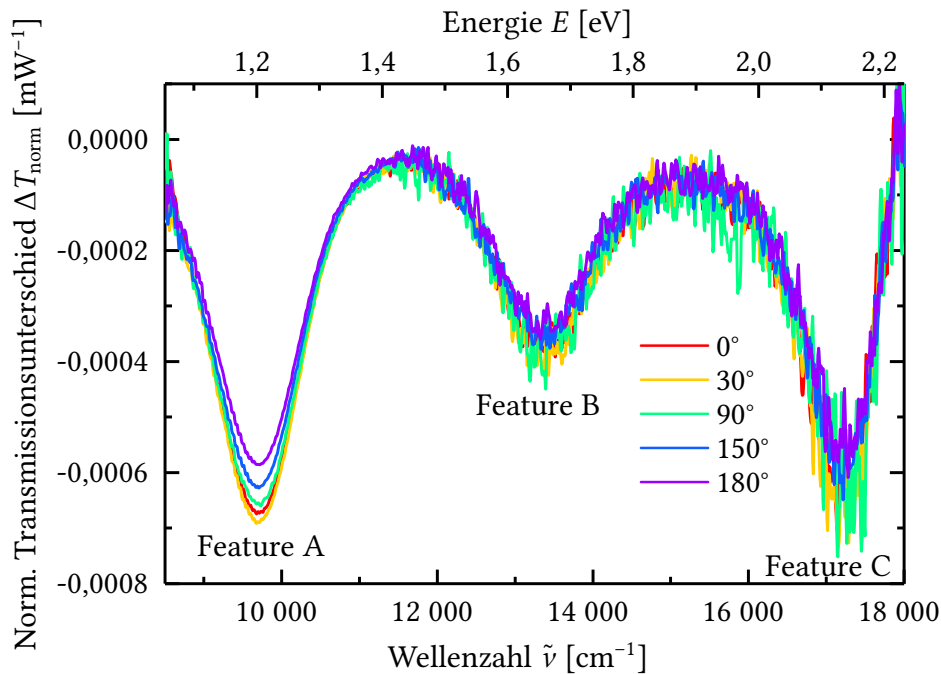


Abbildung 7.28: Die Transmissionsunterschiedsspektren von BiFeO_3 bei der Polarisationsrichtung des Laserstrahls von 0° , 30° , 90° , 150° und 180° . Die Spektren wurden dabei auf die ausgesendete Strahlungsleistung des Lasers bei der jeweiligen Polarisationsrichtung normiert.

damit zusammen, dass die Laserleistung durch den Polarisator deutlich abgeschwächt wird (3,51 mW bis 7,06 mW). Durch das stärkere Rauschen kann auf den ersten Blick keine Aussage über die Intensitäten und Positionen von Feature B und C getroffen werden. Bei Feature A ist zu erkennen, dass sich die Intensitäten bei unterschiedlichen Polarisationswinkeln leicht unterscheiden. Jedoch ist diese Intensitätsänderung als nicht signifikant einzustufen: Das rote und violette Spektrum (aufgenommen bei 0° und 180°) besitzt dieselbe Polarisationsrichtung des Laserstrahls. Damit kann der Intensitätsunterschied als Maß für die Intensitätsunsicherheit dieses Messzykluses angesehen werden (ca. $\pm 8\%$). Diese Unsicherheiten befinden sich in derselben Größenordnung, wie die der Stabilitätsmessungen weiter oben (siehe Abschnitt 7.1). Da sich auch die Intensitätsunterschiede von einem Polarisationswinkel zum nächsten innerhalb dieser Größenordnung befindet, kann anhand der Feature-Intensitäten keinerlei Aussage über die Polarisationsabhängigkeit der photoinduzierten Features getroffen werden.

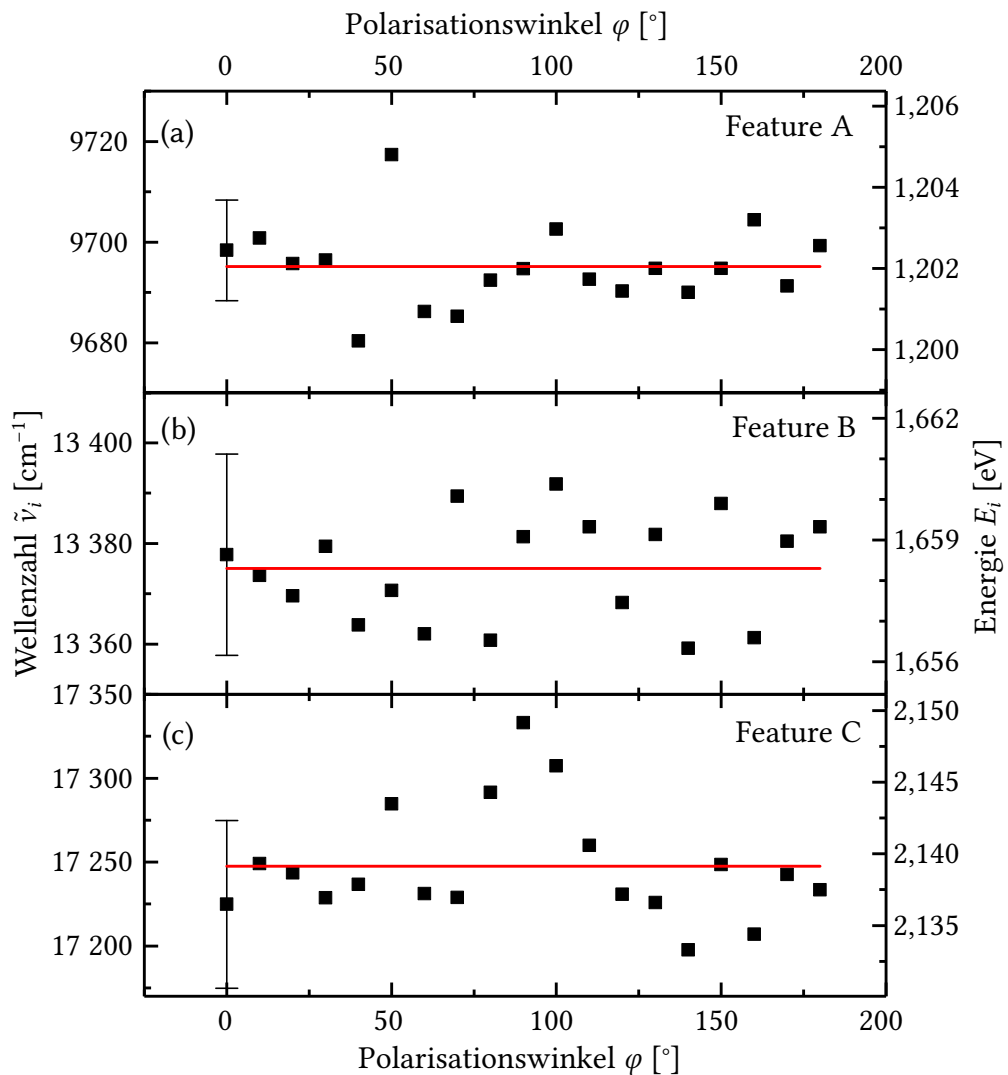


Abbildung 7.29: Energetische Lage der photoinduzierten Features als Funktion der Anregungspolarisationsrichtung: (a) Feature A, (b) Feature B und (c) Feature C.

Die Positionsbestimmung der Features geschieht wiederum mithilfe von BWF-Fits und deren erster Ableitung. Die so erhaltenen Energiepositionen sind für alle gemessenen Winkel in Abb. 7.29(a)-(c) als Funktion des Polarisationswinkels φ dargestellt. Durch das bereits erwähnte Rauschen sind vor allem die Fitunsicherheiten bei Feature B und C etwas größer als bei den Messungen weiter oben. Bei Feature A und B sind keine Anzeichen für eine periodische Variation der Feature-Positionen in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel φ zu erkennen. Die Energiepositionen von Feature A und B werden im Rahmen der Fitunsicherheit für alle Polarisationsrichtungen der Laserstrahlen als konstant angesehen. Der jeweilige Mittelwert (rote Linie) ergibt für Feature A eine Energieposition von 9695 cm^{-1} ($\approx 1,20 \text{ eV}$) und für Feature B einen Wert von $13\,375 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66 \text{ eV}$). Die maximale Abweichung zu den Mittelwerten beträgt bei Feature A ca. 22 cm^{-1} und bei Feature B ca. 17 cm^{-1} , was ebenfalls als nicht signifikant erachtet werden kann.

Bei Feature C sind die Energiepositionen bis zu einem Winkel von ca. 70° recht konstant und bilden bei ungefähr 90° ein kleines Maximum. Ab ca. 120° sind die Energiewerte wieder konstant. Durch die Fitunsicherheit von $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ist allerdings fraglich, ob das Maximum bei ca. 90° tatsächlich real ist. Der Mittelwert von Feature C ergibt eine Energieposition von $17\,247 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,14 \text{ eV}$), womit die Abweichung von Feature C bei 90° zum Mittelwert ca. 86 cm^{-1} beträgt. Dies ist in Anbetracht des starken Rauschens wohl ebenfalls als nicht signifikant einzustufen.

In der Literatur [14] wurde bereits gezeigt, dass die Polarisationsrichtung des Anregungslasers einen Einfluss auf die Stärke der photoinduzierte Längenausdehnung von BiFeO_3 besitzt. Vermutlich ist dies auf den APV-Effekt in BFO zurückzuführen [137], da dieser ebenfalls von der Polarisation der einfallenden Strahlung abhängig ist [230]. Liegt die Polarisationsrichtung des Lasers parallel zur ferroelektrischen Polarisationsrichtung des BFO-Kristalls, so ist der induzierte Photostrom maximal [230] und auch die Längenänderung von BFO ist in diesem Fall am größten [14]. Fällt das Laserlicht hingegen senkrecht zur elektrischen Polarisationsrichtung der BFO-Probe ein, so ist der photoinduzierte Strom und die damit verbundene photoinduzierte Längenänderung des Kristalls am geringsten ($\Delta L/L \approx 14 \times 10^{-6}$) [14]. Folglich ergibt sich für die Längenausdehnung und den photoinduzierten Strom ein sinusförmiger Verlauf.

Die polarisationsabhängige IR-Studie in dieser Arbeit zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit weder in den Intensitäten noch in den energetischen Positionen der laserinduzierten Features einen periodischen Verlauf. Die elektrische Polarisation der Probe befindet sich in der $x-y$ -Ebene (siehe Abb. 5.6). Somit muss das einfallende Laserlicht in dieser Mesreihe einmal annähernd parallel zur elektrischen Polarisationsrichtung der Probe einfallen und einmal annähernd senkrecht dazu. Allerdings beträgt laut Literatur die maximale Variation des Photostroms als Funktion der Polarisationsrichtung nur ca. $\pm 3\%$ [230], was deutlich kleiner als die Unsicherheit der Feature-Intensitäten ist. Der Effekt der polarisierten Strahlung könnte damit in der Signalinstabilität untergehen. Um aussagekräftigere Ergebnisse in dieser Messreihe zu erhalten, sollte ein deutlich stärkerer Laser verwendet werden und zudem darauf geachtet werden, dass dieser Laser einer hohen Stabilität besitzt.

7.7 Abhängigkeit der photoinduzierten Features von der Anregungswellenlänge

In diesem Unterkapitel soll untersucht werden, ob die photoinduzierten Features von der Anregungswellenlänge abhängen. Die hier vorgestellten Messungen wurden an der Multidomänenprobe K1.1 (Messposition siehe Abb. 5.5) durchgeführt. Wegen dem vieldomänigen Charakter der Probe wurde darauf geachtet, dass alle Messungen an exakt der selben Probenposition stattfanden. Bei dieser Messreihe wurde wieder der in Abschnitt 4.3 beschriebene Standardversuchsaufbau gewählt, wobei der Anregungslaser variiert wurde: Insgesamt kamen vier unterschiedliche Laser zum Einsatz, die entweder rotes ($\lambda = 633 \text{ nm}$), grünes ($\lambda = 532 \text{ nm}$), blaues ($\lambda = 473 \text{ nm}$) oder UV-Licht ($\lambda = 375 \text{ nm}$) aussenden. Abhängig vom verwendeten Laser wurde ein passender Kantenfilter gewählt (siehe Tabelle 7.7). Beim roten Anregungslicht konnte kein Langpassfilter im Strahlengang platziert werden, da ansonsten Feature C teilweise abgeschnitten wäre ($633 \text{ nm} \approx 15\,800 \text{ cm}^{-1} \approx 1,96 \text{ eV}$). Auch die Leistung der ausgesendeten Laserstrahlung wurde im Vorfeld bestimmt (siehe Tabelle 7.7). Zudem sollte noch erwähnt werden, dass die Strahlung der vier Laser jeweils unterschiedliche Polarisationsrichtungen besitzt.

In Abb. 7.30 sind die entsprechenden optischen Dichte-Spektren ohne Laserbestrahlung der vier Messungen dargestellt. Alle vier Spektren liegen perfekt aufeinander. Jedes der vier Spektren in Abb. 7.30 enthält die zwei Kristallfeldanregungen (${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$, ${}^6\text{A}_{1g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$) und den Absorptionsanstieg bei höheren Energien. Die Energiepositionen der Kristallfeldanregungen können wiederum mithilfe der bekannten Simulation (pro Kristallfeldanregung eine Gaußfunktion und der Absorptionsanstieg mithilfe einer Lorentzfunktion) bestimmt werden. Im Rahmen der Fitgenauigkeit konnten alle hier gezeigten optische Dichte-Spektren ohne Laserbestrahlung mit einem Fit simuliert werden. Die Simulation ergab für die Kristallfeldanregung ${}^4\text{T}_{1g}$ eine Energieposition von $(11\,370 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41 \text{ eV}$) und für die Anregung ${}^4\text{T}_{2g}$ eine Position von $(15\,454 \pm 50) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,92 \text{ eV}$). Dies ist ebenfalls in guter Übereinstimmung zu den in Abschnitt 7.1 gefundenen Werten. Der Absorptionsanstieg bei $A = 2,0$ befindet sich für die Spektren ohne Laserbestrahlung bei $(17\,827 \pm 5) \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,21 \text{ eV}$), was ebenfalls gut zu den weiter oben bestimmten Werten passt.

Die optischen Dichte-Spektren von BFO mit Laserillumination sind in Abb. 7.31 dargestellt. Zum Vergleich ist auch noch ein Spektrum ohne Laserbestrahlung aus

Anregungswellenlänge [nm]	Leistung [mW]	Langpassfilter $\lambda_{\text{cut-off}}$ [nm]
633 (Roter Laser)	1,71	–
532 (Grüner Laser)	9,17	550
473 (Blauer Laser)	23,46	495
375 (UV-Laser)	2,79	495

Tabelle 7.7: Kombination der Anregungswellenlänge und des verwendeten Kantenfilters. Zusätzlich ist auch noch die Strahlungsleistung nach einem 45°-Spiegel der Anregungslaser aufgeführt.

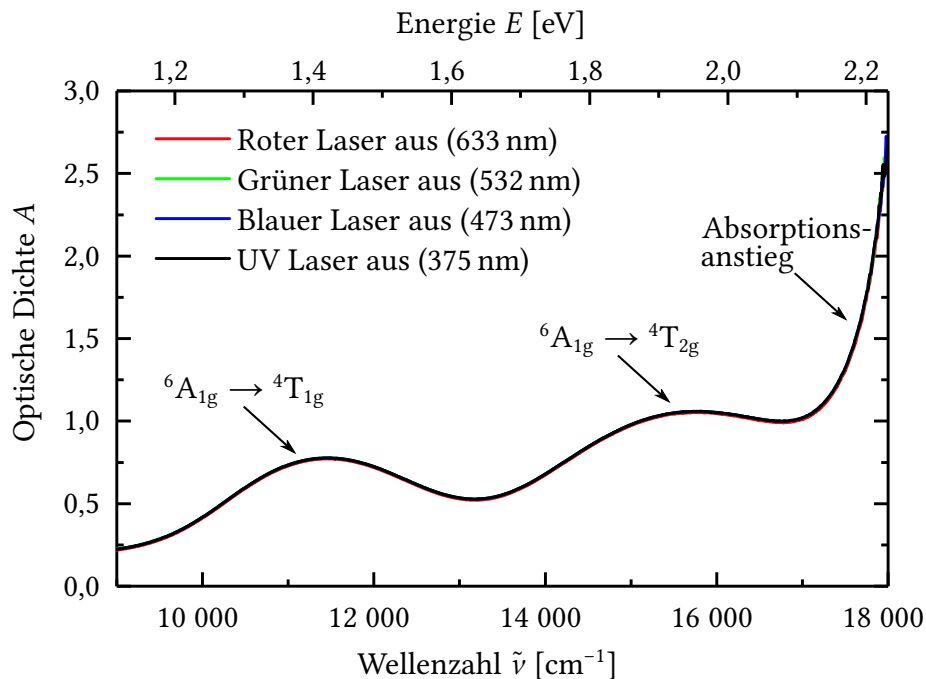


Abbildung 7.30: Optische Dichte-Spektren von BiFeO_3 ohne Laserillumination.

Abb. 7.30 aufgezeigt (graues Spektrum). Jedes hier dargestellte Spektrum enthält wieder die zwei d-d-Kristallfeldanregungen und einen steilen Absorptionsanstieg. Auch die optischen Dichte-Spektren mit Laserbestrahlung werden wieder mithilfe von zwei Gaußfunktionen und einer Lorentzfunktion angenähert. Den Fits konnten die

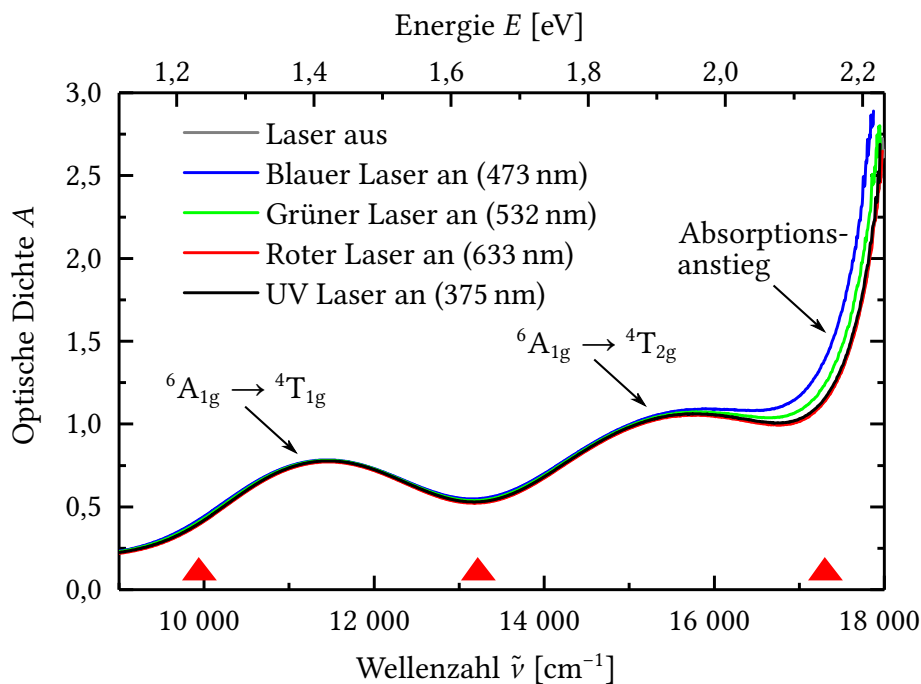


Abbildung 7.31: Optische Dichte-Spektren von BiFeO_3 mit Laserillumination. Die Anregungswellenlänge des Lasers variiert dabei zwischen 375 nm und 633 nm. Die roten Dreiecke deuten die Positionen der photoinduzierten Absorptions-Features an.

Anregungswellenlänge [nm]	${}^4T_{1g}$ [cm^{-1}]	${}^4T_{2g}$ [cm^{-1}]	Absorb. [cm^{-1}]
633 (Roter Laser)	11 370	15 451	17 827
532 (Grüner Laser)	11 373	15 436	17 744
473 (Blauer Laser)	11 370	15 467	17 640
375 (UV-Laser)	11 370	15 465	17 814

Tabelle 7.8: Energien der beiden Kristallfeldanregungen ${}^4T_{1g}$ und ${}^4T_{2g}$ bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen.

in Tabelle 7.8 aufgelisteten Kristallfeldanregungen und Absorptionsanstiege entnommen werden. Bei allen vier Anregungswellenlängen passen die Positionen der beiden Kristallfeldanregungen mit ca. $11\,371\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,41\text{ eV}$) für die ${}^4T_{1g}$ -Anregung und ca. $15\,455\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,92\text{ eV}$) für die ${}^4T_{2g}$ -Kristallfeldanregung gut überein. Diese Werte sind auch in guter Übereinstimmung mit den Energiepositionen der Kristallfeldanregungen ohne Laserbeleuchtung. Die Fitunsicherheit liegt wieder bei ca. $\pm 50\text{ cm}^{-1}$. Die Absorptionsanstiege unterscheiden sich hingegen leicht in ihren Positionen: Je stärker die Leistung des Lasers ist, desto stärker schieben die Absorptionsanstiege zu niedrigeren Energien. Die optische Dichte-Spektren, die mit der roten und ultravioletten Laserbeleuchtung aufgenommen wurden, sind annähernd identisch zu der Messung ohne Laserillumination (graues Spektrum). Die anderen zwei optische Dichte-Spektren unterscheiden sich hauptsächlich bei Energien oberhalb von ca. $16\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,98\text{ eV}$). Die Unterschiede in den beiden anderen spektralen Bereichen bei ca. $10\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,24\text{ eV}$) und $13\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,65\text{ eV}$) sind wiederum recht klein. Die sehr geringen, bzw. fast nicht erkennbaren photoinduzierten Anregungen bei der roten und ultravioletten Illumination basieren höchstwahrscheinlich auf

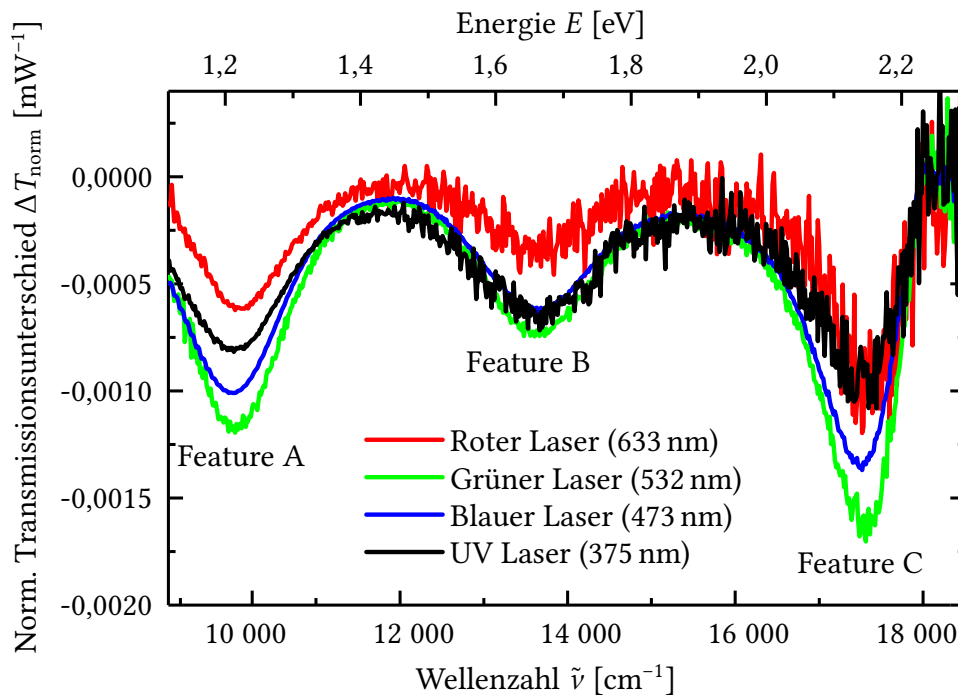


Abbildung 7.32: Auf die Laserleistungen normierte Transmissionsunterschiedsspektren für unterschiedliche Anregungswellenlängen.

den sehr geringen Strahlungsleistungen der beiden Laser. Wie weiter oben bereits erwähnt, hängen die Intensitäten der laserinduzierten Unterschiede linear von der eingestrahnten Laserleistung ab [18].

Die photoinduzierten Effekte sollen wieder anhand des Unterschieds in den Transmissionsspektren genauer analysiert werden. Die entsprechenden Spektren sind in Abb. 7.32 dargestellt. Um den Einfluss der Laserleistung zu eliminieren, wurde jedes Spektrum auf die zugehörige Laserleistung normiert ($\Delta T_{\text{norm}} = \Delta T / P_{\text{Laser}}$). Bei allen vier Spektren sind die drei Absorptions-Features zu erkennen. Das starke Rauschen der Transmissionsunterschiedsspektren, die während der roten und der ultravioletten Laserbestrahlung aufgenommen wurden, kommt von den geringen Strahlungsleistungen der Anregungslaser (siehe Tabelle 7.7).

Für die Analyse der photoinduzierten Anregungen wurde wieder jedes Feature mithilfe eines BWF-Fits angenähert. Die Energiepositionen wurden in analoger Weise

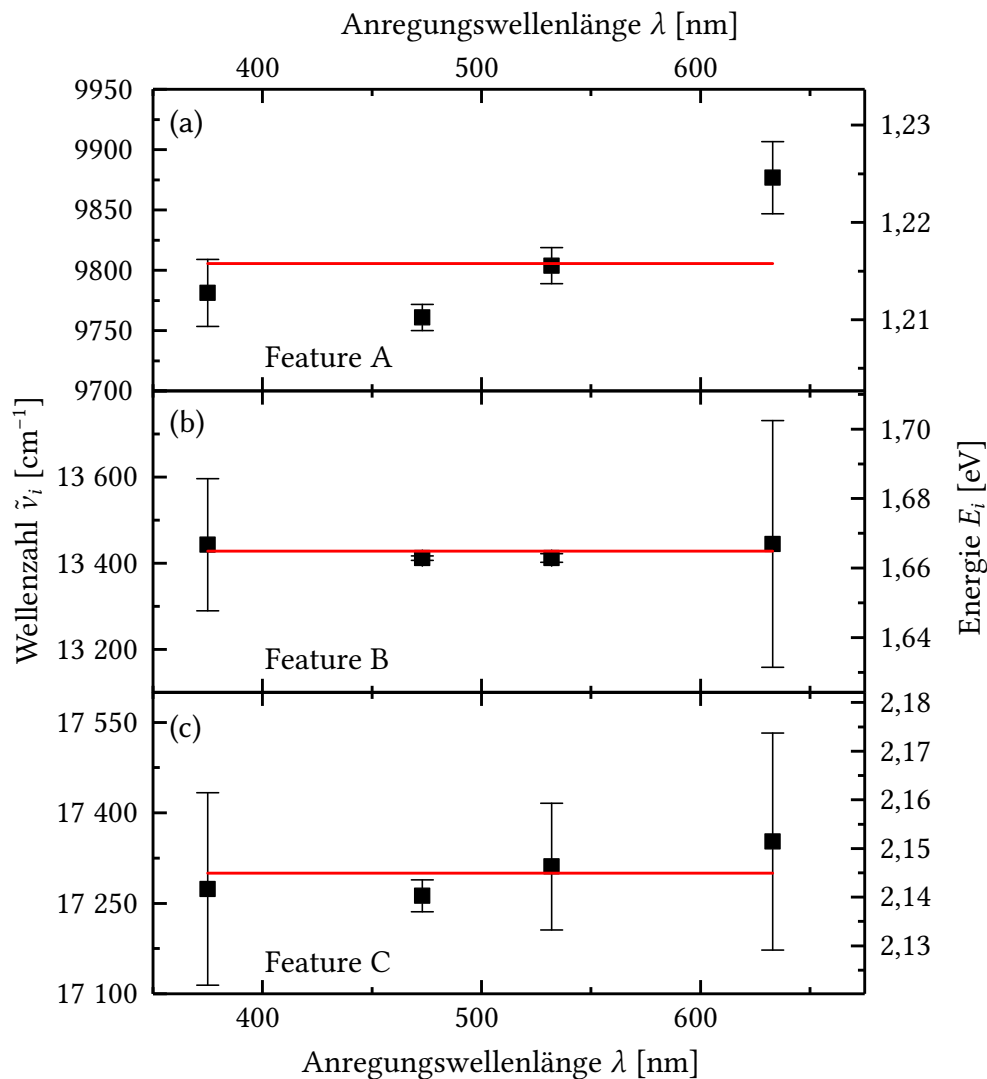


Abbildung 7.33: Energetische Lage der photoinduzierten Features als Funktion der Anregungswellenlänge: (a) Feature A, (b) Feature B und (c) Feature C. Bei jedem Feature-Zweig ist noch zusätzlich der Mittelwert als rote Linie dargestellt.

zu weiter oben bestimmt (die Ableitung der BWF-Funktion gleich Null setzen und die Fitparameter einsetzen). Die so erhaltenen Energiepositionen sind in Abb. 7.33(a)-(c) als Funktion der Anregungswellenlänge des Lasers dargestellt. Die großen Fitunsicherheiten bei den Spektren mit ultravioletter ($\lambda = 375$ nm) und roter ($\lambda = 633$ nm) Laserbestrahlung kommen durch das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis (die Bestrahlungsleistung dieser Laser ist sehr gering). Die Energiewerte von Feature B und Feature C [siehe Abb. 7.33(b) und (c)] passen für alle vier Anregungswellenlängen gut überein. Die Positionen der beiden Features können somit im Rahmen der Fitunsicherheiten als unabhängig von der Anregungswellenlänge angesehen werden. Die roten Geraden in Abb. 7.33(a)-(c) stellen die Mittelwerte der Feature-Positionen dar [Feature B: $13\,428\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 1,66\text{ eV}$), Feature C: $17\,300\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 2,14\text{ eV}$)]. Die größte Abweichung vom Mittelwert tritt bei Feature B mit dem roten Anregungslaser ($\lambda = 633$ nm) auf und beträgt ca. 33 cm^{-1} . Auch bei Feature C ist die größte Abweichung bei der roten Bestrahlung zu finden (ca. 85 cm^{-1}). Allerdings ist bei den Feature-Positionen durch die rote und die UV-Bestrahlung die Fitunsicherheit recht groß. Aus diesem Grund kann keine klare Aussage getroffen werden, ob diese Feature-Positionen tatsächlich von der Anregungswellenlänge des Lasers abhängen.

Die Energiepositionen von Feature A [siehe Abb. 7.33(a)] unterscheiden sich hingegen etwas stärker bei den unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Zwischen der ultravioletten und der blauen Anregungswellenlänge sind die energetischen Positionen annähernd konstant und steigen dann für größere Anregungswellenlängen etwas an. Der Mittelwert beläuft sich auf 9805 cm^{-1} ($\approx 1,22\text{ eV}$). Das Feature mit der roten Anregungswellenlänge ist lediglich 71 cm^{-1} vom Mittelwert entfernt. Um sicher zu gehen, ob Feature A tatsächlich von der Anregungswellenlänge abhängt, sollten allerdings noch weitere Beleuchtungswellenlängen zwischen 375 nm und 633 nm getestet werden.

In der Literatur [137] wurde bereits gezeigt, dass die photoinduzierte Längenänderung von BFO auch von der Illuminationswellenlänge abhängt: Die größte Längenänderung tritt dort mittels UV-Licht ($\lambda = 365$ nm) auf, gefolgt von weißem und grünem (530 nm) Licht. Ab einer Anregungswellenlänge von 660 nm werden mit steigenden Wellenlängen die photoinduzierten Längenänderungen immer kleiner. Womöglich hängt dies mit der Bandlücke von BFO zusammen: Bei größeren Anregungsenergien ist es wahrscheinlicher, dass die Elektronen durch die Illumination über die Bandlücke in das Leitungsband angehoben werden, bzw. dass sich Exzitonen ausbilden. Auch der photoinduzierte Strom in BFO ist während der Bestrahlung mit grünem Licht deutlich größer als mit roter Lichtbestrahlung [230].

Abhängig von der verwendeten Anregungswellenlänge unterscheiden sich auch in der vorliegenden Studie die normierten Feature-Intensitäten. So haben die drei photoinduzierten Features vom roten Anregungslaser die niedrigste Intensität. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Photostruktionsmessungen aus der Literatur [137], die für rotes Licht eine vergleichsweise kleine Längenänderung in BFO entdeckten. Auch der von rotem Licht induzierte Strom ist in BFO deutlich kleiner als z.B. mittels grünem Licht [230]. Interessanterweise sind in der vorliegenden Arbeit die Feature-Intensitäten, die durch den UV-Laser hervorgerufen werden am zweit kleinsten. Ausgehend von den Photostruktionsmessungen von Kundys *et al.* [137] war dies nicht zu erwarten. Auch der photoinduzierte Strom sollte mit der UV-Bestrahlung

verhältnismäßig groß sein [230]. Möglicherweise hat in der vorliegenden Arbeit der UV-Laser die Probe nicht vollends ausgeleuchtet: Die vom 45°-Spiegel reflektierte Intensität ist recht schwach, was das Einjustieren des Laserspots auf die BFO-Probe erschwerte. Am zweit stärksten sind die photoinduzierten Features mit der blauen Laserbestrahlung ausgeprägt und am deutlichsten mit der grünen Bestrahlung. Auch Kundys *et al.* [137] berichtet über einen stärkeren Photostriktionseffekt bei grünem Licht als bei der Bestrahlung mit blauem Licht.

Um aussagekräftigere Ergebnisse zu erhalten, sollten noch mehr unterschiedliche Anregungswellenlängen getestet werden. Um andere Effekte ausschließen zu können, sollte auch darauf geachtet werden, dass die Polarisationsrichtung und auch die ausgestrahlte Leistung der verwendeten Laser gleich ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Photostruktionsmechanismus des multiferroischen Materials BiFeO_3 . Aus der Literatur ist bekannt, dass in BFO der Photostruktioneffekt quasi instantan mit der Illumination mit elektromagnetischer Strahlung einhergeht [16]. Dies ist höchst ungewöhnlich, da die Reaktionszeiten von „normalen“ photostruktiven Materialien um Größenordnungen größer sind [15]. Damit liegt die Vermutung nahe, dass der Photostruktioneffekt in BFO auf einen anderen Mechanismus zurückzuführen ist. Pump-probe-Messungen von Li *et al.* [17, 153] und optische Messungen von Burkert *et al.* [18] haben gezeigt, dass sich in BFO aller Wahrscheinlichkeit nach Exzitonen durch die elektromagnetische Bestrahlung ausbilden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, diese exzitonischen Anregungen mittels FTIR-Messungen näher zu untersuchen.

Wie bereits von Burkert *et al.* [18] berichtet, zeigt BFO während der Illumination mit elektromagnetischer Strahlung drei photoinduzierte Absorptions-Features im NIR-VIS-Bereich. Mittels Hochdruckmessungen konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass diese drei Absorptions-Features mit den intrinsischen Anregungen (Kristallfeldanregungen und Absorptionsanstieg) des BFO-Kristalls eine Wechselwirkung eingehen könnten: Die photoinduzierten Features schieben, wie auch die intrinsischen Anregungen, unter externem Druck kontinuierlich zu höheren Energien. Der energetische Abstand zwischen den photoinduzierten Features und den intrinsischen Anregungen bleibt jedoch konstant. Da die Kristallfeldanregungen unter externem Druck sehr stark ihre energetische Position verändern, schieben auch die photoinduzierten Features entsprechend stark. Andere, womöglich schwächere Wechselwirkungen könnten aufgrund der starken druckinduzierten Positionsänderung der Kristallfeldanregungen überdeckt sein. Mittels Tieftemperaturmessungen lässt sich dies jedoch umgehen: Beim Abkühlen verändern sich die energetischen Positionen der BFO-Kristallfeldanregungen nicht wesentlich, lediglich der Absorptionsanstieg schiebt mit abnehmenden Temperaturen zu höheren Energien. Damit eröffnet sich die Möglichkeit das Verhalten der photoinduzierten Features zu studieren während der Einfluss der Kristallfeldanregungen konstant bleibt: Jedes photoinduzierte Feature zeigt einen individuellen temperaturabhängigen Positions-Shift, was sehr stark dem temperaturabhängigen Verhalten von gewissen BFO-Phononenmoden ähnelt. Damit scheint eine Wechselwirkung zwischen photoinduzierten Features und Phononen ebenso möglich. Des Weiteren wurden bei den Tieftemperaturmessungen auch Hinweise auf Anomalien gefunden, die mit Spinreorientierungen im Zusammenhang stehen könnten.

Erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass die photoinduzierten Features zwar in der Raumtemperaturphase ($R3c$ -Phase) von BFO auftreten, sobald der Kristall jedoch in die erste Hochdruckphase übergeht, verschwinden diese Absorptions-Features. Dies

hängt aller Voraussicht nach mit der nicht-ferroelektrischen Phase von BFO oberhalb von 3,5 GPa zusammen. Das Verschwinden der Absorptions-Features kann aber auch als Hinweis angesehen werden, dass die photoinduzierten Absorptions-Features nicht auf etwaige laserinduzierte Heizeffekte zurückzuführen sind. Die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten FIR- und pump-probe-Messungen untermauern dies.

Im Regelfall hängt die Stärke des photovoltaischen Effekts (und damit auch die Stärke der Photostriktion) in ferroelektrischen Materialien von mehreren externen Parametern ab, wie z.B. von der Polarisationsrichtung der eingestrahlten elektromagnetischen Welle, der Illuminationswellenlänge oder auch vom Domänenzustand der Probe. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die photoinduzierten Features auch im Hinblick auf diese Parameter untersucht. Des Weiteren sollte die photoinduzierte Längenänderung von BFO auch von äußeren Magnetfeldern abhängen [14]. In diesem Zusammenhang wären weiterführende magnetfeldabhängige IR-Messungen mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsaufbau interessant. Dies könnte die Wechselwirkung mit den bereits erwähnten Spinreorientierungen bei den temperaturabhängigen Messungen bekräftigen.

A Einteilung der Temperatur- und Druckachse auf Grundlage der Gitterparameter

In diesem Kapitel soll die Vorgehensweise zur Einteilung der Temperatur- und Druckachse von Abb. 7.22 auf Grundlage der Gitterparameter von BFO näher vorgestellt werden.

Die Gitterparameter von BFO bei hohen Drücken wurden aus der Veröffentlichung von Haumont *et al.* [108] in der pseudokubischen Darstellung entnommen (siehe Tabelle A.1).

Druck [GPa]	a_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]
0,00	3,943 98	4,001 81
0,95	3,935 54	3,981 93
2,07	3,928 31	3,964 46
2,84	3,922 29	3,950 60
3,62	3,916 87	3,935 54

Tabelle A.1: Pseudokubische Gitterparameter von BFO unter hohen Drücken. Diese Daten wurden aus der Veröffentlichung von Haumont *et al.* [108] extrahiert.

Die Gitterparameter bei niedrigen Temperaturen wurden aus der Veröffentlichung von Palewicz *et al.* [113] entnommen und sind in Tabelle A.2 in der hexagonalen Darstellung aufgelistet.

Temperatur [K]	a_{hex} [Å]	c_{hex} [Å]
298	5,581 32	13,876 98
250	5,579 20	13,868 86
225	5,578 23	13,865 04
200	5,577 31	13,860 92
175	5,576 39	13,856 69
150	5,575 64	13,853 48
125	5,574 95	13,850 44
100	5,574 36	13,847 49
75	5,573 91	13,845 28
50	5,573 55	13,843 59
25	5,573 38	13,842 77
5	5,573 30	13,842 38

Tabelle A.2: Die hexagonalen Gitterparameter von BFO bei tiefen Temperaturen. Diese Daten stammen aus der Veröffentlichung von Palewicz *et al.* [113].

Um die temperatur- und druckabhängigen Daten miteinander vergleichen zu können, müssen diese in derselben Gitterdarstellung vorliegen. Die hexagonale Darstellung der temperaturabhängigen Daten wurde deshalb in die pseudokubischen Gitterparameter umgerechnet [108]:

$$a_{\text{pc}} = \frac{a_{\text{hex}}}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.1})$$

$$c_{\text{pc}} = \frac{c_{\text{hex}}}{2\sqrt{3}} \quad (\text{A.2})$$

Die so berechneten pseudokubischen Parameter sind in Tabelle A.3 aufgelistet.

Temperatur [K]	a_{pc} [Å]	c_{pc} [Å]
298	3,946 59	4,005 94
250	3,945 09	4,003 59
225	3,944 40	4,002 49
200	3,943 75	4,001 30
175	3,943 10	4,000 08
150	3,942 57	3,999 16
125	3,942 08	3,998 28
100	3,941 67	3,997 43
75	3,941 35	3,996 79
50	3,941 09	3,996 30
25	3,940 97	3,996 06
5	3,940 92	3,995 95

Tabelle A.3: Pseudokubische Gitterparameter von BFO bei tiefen Temperaturen. Die ursprünglichen hexagonalen Daten stammen aus der Veröffentlichung von Palewicz *et al.* [113].

Im nächsten Schritt wurde bei jedem Druck und jeder Temperatur das Verhältnis a_{pc}/c_{pc} bestimmt (siehe Tabellen A.4 und A.5). Da bei normalen Umgebungsbedingungen ($T = 298\text{ K}$ und $p = 0,00\text{ GPa}$) der Term a_{pc}/c_{pc} nicht exakt übereinstimmt, wurde mit den relativen Veränderungen gearbeitet (siehe dritte Spalte von Tabellen A.4 und A.5).

Temperatur [K]	a_{pc}/c_{pc}	$(a_{pc}/c_{pc})/0,985\ 18$
298	0,985 18	1,000 00
250	0,985 39	1,000 21
225	0,985 49	1,000 31
200	0,985 62	1,000 44
175	0,985 76	1,000 58
150	0,985 85	1,000 68
125	0,985 95	1,000 78
100	0,986 05	1,000 88
75	0,986 13	1,000 96
50	0,986 19	1,001 02
25	0,986 21	1,001 05
5	0,986 23	1,001 06

Tabelle A.4: Das Verhältnis a_{pc}/c_{pc} der pseudokubischen Gitterparameter von BFO bei tiefen Temperaturen (zweite Spalte). Die dritte Spalte zeigt die relative temperaturabhängige Veränderung des a_{pc}/c_{pc} -Verhältnisses an.

Druck [GPa]	a_{pc}/c_{pc}	$(a_{pc}/c_{pc})/0,985\ 55$
0,00	0,985 55	1,000 00
0,95	0,988 35	1,002 84
2,07	0,990 88	1,005 41
2,84	0,992 83	1,007 39
3,62	0,995 25	1,009 85

Tabelle A.5: Das Verhältnis a_{pc}/c_{pc} der pseudokubischen Gitterparameter von BFO bei hohen Drücken (zweite Spalte). Die dritte Spalte zeigt die relative druckabhängige Veränderung des a_{pc}/c_{pc} -Verhältnisses an.

Das relative Verhältnis der druck- und temperaturabhängigen Gitterparameter wurde anschließend als Funktion des Drucks und der Temperatur abgebildet (siehe Abb. A.1 und A.2). Die rote Linie stellt jeweils den entsprechenden Fit dar. Für die druckabhängigen Daten wurde eine lineare Funktion verwendet, mit:

$$y = 0,002\,65\,\text{GPa}^{-1} \times p + 1,000\,08. \quad (\text{A.3})$$

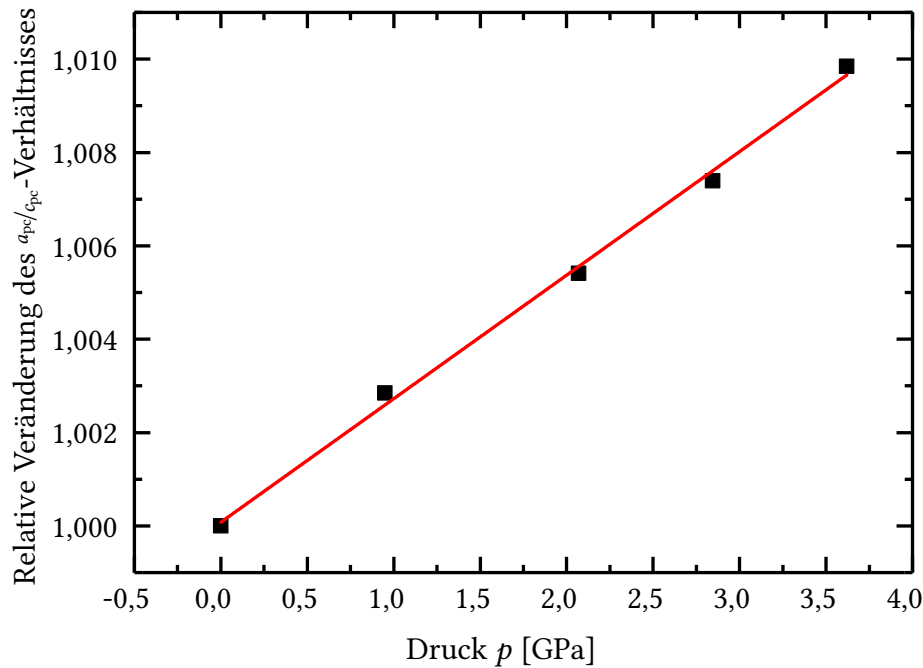


Abbildung A.1: Relative Veränderung des a_p/c_p -Verhältnisses als Funktion der Temperatur. Die rote Linie stellt den Fit der Daten dar.

Die temperaturabhängigen Daten wurden mithilfe einer kubischer Funktion angenähert:

$$y = 1,001\,06 + 3,65 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1} \times T - 2,548\,02 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2} \times T^2 + 4,146\,43 \times 10^{-11} \text{ K}^{-3} \times T^3. \quad (\text{A.4})$$

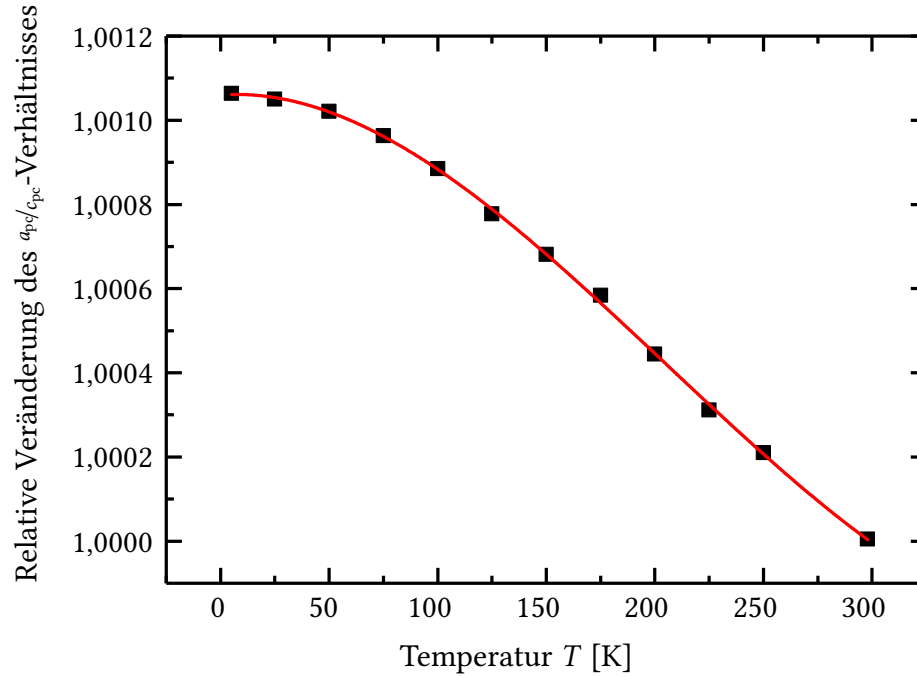


Abbildung A.2: Relative Veränderung des a_{pc}/c_{pc} -Verhältnisses als Funktion der Temperatur. Die rote Linie stellt den Fit der Daten dar.

Über Gleichung (A.4) kann nun jeder Temperatur ein relativer a_{pc}/c_{pc} -Wert zugeordnet werden. Dieser Wert kann anschließend mithilfe der Gleichung (A.3) in den entsprechenden Druckwert umgerechnet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] D.-N. Jeong, J.-M. Yang und N.-G. Park, „Roadmap on halide perovskite and related devices“, *Nanotechnology* **31**, 152001 (2020).
- [2] M. Trentzsch, S. Flachowsky, R. Richter, J. Paul, B. Reimer, D. Utesch, S. Jansen, H. Mulaosmanovic, S. Muller, S. Slesazeck, J. Ocker, M. Noack, J. Muller, P. Polakowski, J. Schreiter, S. Beyer, T. Mikolajick und B. Rice, „A 28nm HKMG super low power embedded NVM technology based on ferroelectric FETs“, in 2016 IEEE international electron devices meeting (IEDM) (2016).
- [3] S. Zhu, B. Sun, S. Ranjan, X. Zhu, G. Zhou, H. Zhao, S. Mao, H. Wang, Y. Zhao und G. Fu, „Mechanism analysis of a flexible organic memristive memory with capacitance effect and negative differential resistance state“, *APL Materials* **7**, 081117 (2019).
- [4] J. Wu, „Perovskite lead-free piezoelectric ceramics“, *J. Appl. Phys.* **127**, 190901 (2020).
- [5] S. N. Mott, „Metal-insulator transitions“, *Phys. Today* **31**, 42 (1978).
- [6] A. P. Ramirez, „Colossal magnetoresistance“, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 8171 (1997).
- [7] J. G. Bednorz und K. A. Müller, „Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system“, *Z. Phys. B Cond. Mat.* **64**, 189 (1986).
- [8] N. A. Spaldin, „Multiferroics beyond electric-field control of magnetism“, *Proc. R. Soc. A* **476**, 20190542 (2020).
- [9] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, P. Bonville, J. F. Marucco und S. Fusil, „Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO₃ single crystals“, *Phys. Rev. B* **76**, 024116 (2007).
- [10] V. G. Bhide, K. G. Deshmukh und M. S. Hegde, „Ferroelectric properties of PbTiO₃“, *Physica* **28**, 871 (1962).
- [11] T. V. Sagar, T. S. Sarmash, M. Maddaiah und T. Subbarao, „Synthesis and characterization of PbZrTiO₃ ceramics“, *Mat. Sci. Eng. R.* **9**, 348 (2017).
- [12] X. Wang, Y. Wang, M. Feng, K. Wang, P. Bai und Y. Tian, „Light-induced negative differential resistance effect in a resistive switching memory device“, *Curr. Appl Phys.* **20**, 371 (2020).
- [13] D. J. Kim und M. Alexe, „Bulk photovoltaic effect in monodomain BiFeO₃ thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 183902 (2017).
- [14] B. Kundys, M. Viret, D. Colson und D. O. Kundys, „Light-induced size changes in BiFeO₃ crystals“, *Nat. Mater.* **9**, 803 (2010).
- [15] B. Kundys, „Photostrictive materials“, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 011301 (2015).
- [16] D. Schick, M. Herzog, H. Wen, P. Chen, C. Adamo, P. Gaal, D. G. Schlom, P. G. Evans, Y. Li und M. Bargheer, „Localized excited charge carriers generate ultrafast inhomogeneous strain in the multiferroic BiFeO₃“, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 097602 (2014).

- [17] Y. Li, C. Adamo, P. Chen, P. G. Evans, S. M. Nakhmanson, W. Parker, C. E. Rowland, R. D. Schaller, D. G. Schlom, D. A. Walko, H. Wen und Q. Zhang, „Giant optical enhancement of strain gradient in ferroelectric BiFeO₃ thin films and its physical origin“, *Sci. Rep.* **5**, 16650 (2015).
- [18] F. Burkert, J. Kreisel und C. A. Kuntscher, „Optical spectroscopy study on the photo-response in multiferroic BiFeO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **109**, 182903 (2016).
- [19] S. E. Thomas Wolfram, *Electronic and Optical Properties of d-Band Perovskites* (Cambridge University Press, 11. Juni 2019), 328 S.
- [20] P. A. Cox, *Transition metal oxides* (OUP Oxford, 19. Aug. 2010), 284 S.
- [21] R. J. D. Tilley, *Perovskites* (John Wiley & Sons Inc, 13. Mai 2016), 328 S.
- [22] A. Okazaki und Y. Suemune, „The crystal structures of KMnF₃, KFeF₃, KCoF₃, KNiF₃ and KCuF₃ above and below their Néel temperatures“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 671 (1961).
- [23] D. T. Teaney, V. L. Moruzzi und B. E. Argyle, „Critical point of the cubic antiferromagnet RbMnF₃“, *J. Appl. Phys.* **37**, 1122 (1966).
- [24] S. Saha, T. P. Sinha und A. Mookerjee, „Structural and optical properties of paraelectric SrTiO₃“, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 3325 (2000).
- [25] V. M. Goldschmidt, „Die Gesetze der Krystallochemie“, *Die Naturwissenschaften* **14**, 477 (1926).
- [26] K. M. Rabe und C. H. Ahn, *Physics of Ferroelectrics*, hrsg. von J.-M. Triscone (Springer Berlin Heidelberg, 30. Juli 2007), 404 S.
- [27] A. M. Glazer, „The classification of tilted octahedra in perovskites“, *Acta Cryst. B* **28**, 3384 (1972).
- [28] R. J. Angel, J. Zhao und N. L. Ross, „General rules for predicting phase transitions in perovskites due to octahedral tilting“, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 025503 (2005).
- [29] A. Okazaki und Y. Suemune, „The crystal structure of KCuF₃“, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 176 (1961).
- [30] R. G. Burns, *Mineralogical applications of crystal field theory* (Cambridge University Press, 10. März 2005), 576 S.
- [31] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat und R. Alsasser, *Riedel Moderne Anorganische Chemie* (Gruyter, Walter de GmbH, 27. Jan. 2012), 927 S.
- [32] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter und O. K. Medhi, *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*, 4. Aufl. (Pearson, 1993), 808 S.
- [33] B. N. Figgis, *Introduction to ligand fields* (Robert E. Krieger Publishing Company, Krieger Drive, Malabar, Florida 32950, 1986), 351 S.
- [34] S. Gómez-Salces, F. Aguado, F. Rodríguez, R. Valiente, J. González, R. Haumont und J. Kreisel, „Effect of pressure on the band gap and the local FeO₆ environment in BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **85**, 144109 (2012).
- [35] P. G. Manning, „Racah parameters and their relationship to lengths and covalencies of Mn²⁺ - and Fe³⁺ -oxygen bonds in silicates“, *Can. Mineral.* **10**, 677 (1970).
- [36] D. M. Sherman und T. D. Waite, „Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV“, *Am. Mineral.* **70**, 1262 (1985).
- [37] N. A. Hill, „Why are there so few magnetic ferroelectrics?“, *J. Phys. Chem. B* **104**, 6694 (2000).
- [38] J. Wang, *Multiferroic materials* (CRC Press, 22. Aug. 2016), 408 S.

- [39] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter* (Oxford University Press, 1. Aug. 2001), 256 S.
- [40] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (John Wiley & Sons Inc, 28. Okt. 2004), 704 S.
- [41] A. Midya, P. Mandal, K. Rubi, R. Chen, J.-S. Wang, R. Mahendiran, G. Lorusso und M. Evangelisti, „Large adiabatic temperature and magnetic entropy changes in EuTiO_3 “, *Phys. Rev. B* **93**, 094422 (2016).
- [42] J. W. Seo, E. E. Fullerton, F. Nolting, A. Scholl, J. Fompeyrine und J.-P. Locquet, „Antiferromagnetic LaFeO_3 thin films and their effect on exchange bias“, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 264014 (2008).
- [43] B. A. Strukow und A. S. Sonin, *Einführung in die Ferroelektrizität* (Vieweg+Teubner Verlag, 1. Jan. 1974), 252 S.
- [44] A. Bhatnagar, „Electronic and photoelectronic processes in multiferroic materials“, Diss. (Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, Feb. 2014).
- [45] M. Tanaka, H. Fujishita, Y. Shiozaki und E. Sawaguchi, „X-ray diffraction profile analysis for the determination of the crystal structure of BaTiO_3 “, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 1757 (1980).
- [46] S. F. Yuk, K. C. Pitike, S. M. Nakhmanson, M. Eisenbach, Y. W. Li und V. R. Cooper, „Towards an accurate description of perovskite ferroelectrics: exchange and correlation effects“, *Sci. Rep.* **7**, 43482 (2017).
- [47] J. Harada, T. Pedersen und Z. Barnea, „X-ray and neutron diffraction study of tetragonal barium titanate“, *Acta Cryst. A* **26**, 336 (1970).
- [48] K. Wang, J.-M. Liu und Z. Ren, „Multiferroicity: the coupling between magnetic and polarization orders“, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [49] L. M. Volkova und D. V. Marinin, „Magnetoelectric ordering of BiFeO_3 from the perspective of crystal chemistry“, *J. Supercond. Novel Magn.* **24**, 2161 (2011).
- [50] S.-W. Cheong und M. Mostovoy, „Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity“, *Nat. Mater.* **6**, 13 (2007).
- [51] G. A. Samara, T. Sakudo und K. Yoshimitsu, „Important generalization concerning the role of competing forces in displacive phase transitions“, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1767 (1975).
- [52] I. A. Kornev, L. Bellaiche, P. Bouvier, P.-E. Janolin, B. Dkhil und J. Kreisel, „Ferroelectricity of perovskites under pressure“, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 196804 (2005).
- [53] P.-E. Janolin, P. Bouvier, J. Kreisel, P. A. Thomas, I. A. Kornev, L. Bellaiche, W. Crichton, M. Hanfland und B. Dkhil, „High-pressure effect on PbTiO_3 : an investigation by Raman and x-ray scattering up to 63 GPa“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 237601 (2008).
- [54] D. Damjanovic, „Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics“, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 1267 (1998).
- [55] J. Tichý, J. Erhart, E. Kittinger und J. Přivratská, *Fundamentals of piezoelectric sensorics* (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [56] L. D. Landau und E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of continuous media (course of theoretical physics)* (Pergamon Press, Dez. 1960), 417 S.
- [57] W. F. Brown, R. M. Hornreich und S. Shtrikman, „Upper bound on the magnetoelectric susceptibility“, *Phys. Rev.* **168**, 574 (1968).

- [58] P. Curie, „Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique“, *J. Phys. Theor. Appl.* **3**, 393 (1894).
- [59] H. Schmid, „Multi-ferroic magnetoelectrics“, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [60] S. Krohns und P. Lunkenheimer, „Ferroelectric polarization in multiferroics“, *Phys. Sci. Rev.* **4**, 2019 (2019).
- [61] Y. Tokura, S. Seki und N. Nagaosa, „Multiferroics of spin origin“, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- [62] M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier und M. Trassin, „The evolution of multiferroics“, *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16046 (2016).
- [63] N. A. Spaldin und R. Ramesh, „Advances in magnetoelectric multiferroics“, *Nat. Mater.* **18**, 203 (2019).
- [64] N. A. Spaldin, „The renaissance of magnetoelectric multiferroics“, *Science* **309**, 391 (2005).
- [65] S. Hanif, M. Hassan, S. Riaz, S. Atiq, S. Hussain, S. Naseem und G. Murtaza, „Structural, magnetic, dielectric and bonding properties of BiMnO₃ grown by co-precipitation technique“, *Results Phys.* **7**, 3190 (2017).
- [66] H. Agarwal, P. Yadav, N. Lalla, J. Alonso, O. Srivastava und M. Shaz, „Structural correlation of magneto-electric coupling in polycrystalline TbMnO₃ at low temperature“, *J. Alloys Compd.* **806**, 510 (2019).
- [67] E. Bousquet und A. Cano, „Non-collinear magnetism in multiferroic perovskites“, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 123001 (2016).
- [68] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima und Y. Tokura, „Magnetic control of ferroelectric polarization“, *Nature* **426**, 55 (2003).
- [69] S. Dong, H. Xiang und E. Dagotto, „Magnetoelectricity in multiferroics: a theoretical perspective“, *Natl. Sci. Rev.* **6**, 629 (2019).
- [70] T. Moriya, „Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism“, *Phys. Rev.* **120**, 91 (1960).
- [71] I. A. Sergienko und E. Dagotto, „Role of the Dzyaloshinskii-Moriya interaction in multiferroic perovskites“, *Phys. Rev. B* **73**, 094434 (2006).
- [72] J.-G. Park, M. D. Le, J. Jeong und S. Lee, „Structure and spin dynamics of multiferroic BiFeO₃“, *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 433202 (2014).
- [73] H. Katsura, N. Nagaosa und A. V. Balatsky, „Spin current and magnetoelectric effect in noncollinear magnets“, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 057205 (2005).
- [74] P. Ravindran, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg und O. Eriksson, „Theoretical investigation of magnetoelectric behavior in BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **74**, 224412 (2006).
- [75] C. Michel, J.-M. Moreau, G. D. Achenbach, R. Gerson und W. James, „The atomic structure of BiFeO₃“, *Solid State Commun.* **7**, 701 (1969).
- [76] F. Kubel und H. Schmid, „Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃“, *Acta Cryst. B* **46**, 698 (1990).
- [77] R. Haumont, I. A. Kornev, S. Lisenkov, L. Bellaiche, J. Kreisel und B. Dkhil, „Phase stability and structural temperature dependence in powdered multiferroic BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **78**, 134108 (2008).
- [78] J. B. Neaton, C. Ederer, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin und K. M. Rabe, „First-principles study of spontaneous polarization in multiferroic BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **71**, 014113 (2005).

- [79] Y. Zhang, P. A. Salvador und G. S. Rohrer, „Ferroelectric-enhanced photocatalysis with $\text{TiO}_2/\text{BiFeO}_3$ “, in *Energy technology 2014* (John Wiley & Sons, Inc., 2014), S. 15–24.
- [80] F. Gao, Y. Yuan, K. F. Wang, X. Y. Chen, F. Chen, J.-M. Liu und Z. F. Ren, „Preparation and photoabsorption characterization of BiFeO_3 nanowires“, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 102506 (2006).
- [81] J. F. Ihlefeld, N. J. Podraza, Z. K. Liu, R. C. Rai, X. Xu, T. Heeg, Y. B. Chen, J. Li, R. W. Collins, J. L. Musfeldt, X. Q. Pan, J. Schubert, R. Ramesh und D. G. Schlom, „Optical band gap of BiFeO_3 grown by molecular-beam epitaxy“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 142908 (2008).
- [82] X. S. Xu, T. V. Brinzari, S. Lee, Y. H. Chu, L. W. Martin, A. Kumar, S. McGill, R. C. Rai, R. Ramesh, V. Gopalan, S. W. Cheong und J. L. Musfeldt, „Optical properties and magnetochromism in multiferroic BiFeO_3 “, *Phys. Rev. B* **79**, 134425 (2009).
- [83] B. Ramachandran, A. Dixit, R. Naik, G. Lawes und M. S. R. Rao, „Charge transfer and electronic transitions in polycrystalline BiFeO_3 “, *Phys. Rev. B* **82**, 012102 (2010).
- [84] L. Y. Chen, J. C. Yang, C. W. Luo, C. W. Laing, K. H. Wu, J.-Y. Lin, T. M. Uen, J. Y. Juang, Y. H. Chu und T. Kobayashi, „Ultrafast photoinduced mechanical strain in epitaxial BiFeO_3 thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 041902 (2012).
- [85] S. J. Clark und J. Robertson, „Band gap and schottky barrier heights of multiferroic BiFeO_3 “, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 132903 (2007).
- [86] M. C. Weber, M. Guennou, C. Toulouse, M. Cazayous, Y. Gillet, X. Gonze und J. Kreisel, „Temperature evolution of the band gap in BiFeO_3 traced by resonant raman scattering“, *Phys. Rev. B* **93**, 125204 (2016).
- [87] R. Palai, R. S. Katiyar, H. Schmid, P. Tissot, S. J. Clark, J. Robertson, S. A. T. Redfern, G. Catalan und J. F. Scott, „ β phase and γ - β metal-insulator transition in multiferroic BiFeO_3 “, *Phys. Rev. B* **77**, 014110 (2008).
- [88] H. Wang, Y. Zheng, M.-Q. Cai, H. Huang und H. L. W. Chan, „First-principles study on the electronic and optical properties of BiFeO_3 “, *Solid State Commun.* **149**, 641 (2009).
- [89] T. Higuchi, Y.-S. Liu, P. Yao, P.-A. Glans, J. Guo, C. Chang, Z. Wu, W. Sakamoto, N. Itoh, T. Shimura, T. Yogo und T. Hattori, „Electronic structure of multiferroic BiFeO_3 by resonant soft x-ray emission spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **78**, 085106 (2008).
- [90] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget und M. Viret, „Very large spontaneous electric polarization in BiFeO_3 single crystals at room temperature and its evolution under cycling fields“, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 022907 (2007).
- [91] V. V. Shvartsman, W. Kleemann, R. Haumont und J. Kreisel, „Large bulk polarization and regular domain structure in ceramic BiFeO_3 “, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 172115 (2007).
- [92] I. Sosnowska, W. Schäfer, W. Kockelmann, K. Andersen und I. Troyanchuk, „Crystal structure and spiral magnetic ordering of BiFeO_3 doped with manganese“, *Appl. Phys. A* **74**, s1040 (2002).
- [93] D. Lebeugle, D. Colson, A. Forget, M. Viret, A. M. Bataille und A. Gukasov, „Electric-field-induced spin flop in BiFeO_3 single crystals at room temperature“, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 227602 (2008).

- [94] I. Sosnowska, T. P. Neumaier und E. Steichele, „Spiral magnetic ordering in bismuth ferrite“, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4835 (1982).
- [95] I. Sosnowska, M. Loewenhaupt, W. David und R. Ibberson, „Investigation of the unusual magnetic spiral arrangement in BiFeO_3 “, *Physica B* **180-181**, 117 (1992).
- [96] I. Sosnowska und A. Zvezdin, „Origin of the long period magnetic ordering in BiFeO_3 “, *J. Magn. Magn. Mater.* **140-144**, 167 (1995).
- [97] M. Ramazanoglu, M. Laver, W. Ratcliff, S. M. Watson, W. C. Chen, A. Jackson, K. Kothapalli, S. Lee, S.-W. Cheong und V. Kiryukhin, „Local weak ferromagnetism in single-crystalline ferroelectric BiFeO_3 “, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 207206 (2011).
- [98] A. Stoch, P. Zachariasz, I. Krakowiak und P. Stoch, „ BiFeO_3 electronic band structure calculations“, *Acta Phys. Pol. A* **135**, 593 (2019).
- [99] C. Xu, B. Xu, B. Dupé und L. Bellaiche, „Magnetic interactions in BiFeO_3 : a first-principles study“, *Phys. Rev. B* **99**, 104420 (2019).
- [100] D. Lebeugle, A. Mougin, M. Viret, D. Colson und L. Ranno, „Electric field switching of the magnetic anisotropy of a ferromagnetic layer exchange coupled to the multiferroic compound BiFeO_3 “, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 257601 (2009).
- [101] J. Moreau, C. Michel, R. Gerson und W. James, „Ferroelectric BiFeO_3 x-ray and neutron diffraction study“, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1315 (1971).
- [102] D. C. Arnold, K. S. Knight, F. D. Morrison und P. Lightfoot, „Ferroelectric-paraelectric transition in BiFeO_3 : crystal structure of the orthorhombic beta phase“, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 027602 (2009).
- [103] A. A. Belik, H. Yusa, N. Hirao, Y. Ohishi und E. Takayama-Muromachi, „Structural properties of multiferroic BiFeO_3 under hydrostatic pressure“, *Chem. Mater.* **21**, 3400 (2009).
- [104] A. Mishra, K. Shanavas, H. Poswal, B. Mandal, N. Garg und S. M. Sharma, „Pressure induced phase transitions in multiferroic BiFeO_3 “, *Solid State Commun.* **154**, 72 (2013).
- [105] Y. Wu, X. Han und H. Huang, „Structural transformation pathways of multiferroic BiFeO_3 under high pressures“, *J. Phys. Chem. C* **122**, 6852 (2018).
- [106] Z. Guo, H. Xing, Y. Wang, Q. Jia, Z. Zheng, Y. Gong, D. Yang, H. Li, X. Hao, J. Dong, Y. Li, X. Li und D. Chen, „Pressure-induced phase transitions and structural evolution across the insulator-metal transition in bulk and nanoscale BiFeO_3 “, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 265404 (2019).
- [107] D. P. Kozlenko, A. A. Belik, A. V. Belushkin, E. V. Lukin, W. G. Marshall, B. N. Savenko und E. Takayama-Muromachi, „Antipolar phase in multiferroic BiFeO_3 at high pressure“, *Phys. Rev. B* **84**, 094108 (2011).
- [108] R. Haumont, P. Bouvier, A. Pashkin, K. Rabia, S. Frank, B. Dkhil, W. A. Crichton, C. A. Kuntscher und J. Kreisel, „Effect of high pressure on multiferroic BiFeO_3 “, *Phys. Rev. B* **79**, 184110 (2009).
- [109] M. Guennou, P. Bouvier, G. S. Chen, B. Dkhil, R. Haumont, G. Garbarino und J. Kreisel, „Multiple high-pressure phase transitions in BiFeO_3 “, *Phys. Rev. B* **84**, 174107 (2011).

- [110] X.-L. Zhang, Y. Wu, Q. Zhang, J.-C. Dong, X. Wu, J. Liu, Z.-Y. Wu und D.-L. Chen, „Pressure-induced phase transitions of multiferroic BiFeO₃“, Chin. Phys. C **37**, 128001 (2013).
- [111] Z.-W. Chen, J.-S. Lee, T. Huang und C.-M. Lin, „Phase transitions of pure and Ba-doped BiFeO₃ under high pressure“, Solid State Commun. **152**, 1613 (2012).
- [112] J. Buhot, C. Toulouse, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Wang, L. Bellaiche, M. Bibes, A. Barthélémy, A. Forget, D. Colson, M. Cazayous und M.-A. Measson, „Driving spin excitations by hydrostatic pressure in BiFeO₃“, Phys. Rev. Lett. **115**, 267204 (2015).
- [113] A. Palewicz, I. Sosnowska, R. Przeniosło und A. Hewat, „BiFeO₃ crystal structure at low temperatures“, Acta Phys. Pol. A **117**, 296 (2010).
- [114] J. Lu, M. Schmidt, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. D. Travkin und A. Loidl, „Magnetic susceptibility, phonons and dielectric constant of single crystalline BiFeO₃“, J. Phys. Conf. Ser. **200**, 012106 (2010).
- [115] S. A. T. Redfern, C. Wang, J. W. Hong, G. Catalan und J. F. Scott, „Elastic and electrical anomalies at low-temperature phase transitions in BiFeO₃“, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 452205 (2008).
- [116] J. F. Scott, M. K. Singh und R. S. Katiyar, „Critical phenomena at the 140 and 200 K magnetic phase transitions in BiFeO₃“, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 322203 (2008).
- [117] M. K. Singh, R. S. Katiyar und J. F. Scott, „New magnetic phase transitions in BiFeO₃“, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 252203 (2008).
- [118] M. Guennou, P. Bouvier, R. Haumont, G. Garbarino und J. Kreisel, „High-pressure phase transitions in BiFeO₃: hydrostatic versus non-hydrostatic conditions“, Phase Transit. **84**, 474 (2011).
- [119] P.-P. Shi, Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, Z.-X. Wang, Q. Ye und R.-G. Xiong, „Symmetry breaking in molecular ferroelectrics“, Chem. Soc. Rev. **45**, 3811 (2016).
- [120] S. A. T. Redfern, J. N. Walsh, S. M. Clark, G. Catalan und J. F. Scott, *Structural origin of the metal-insulator transition of multiferroic BiFeO₃*, arXiv: 0901.3748, 2009.
- [121] A. O. Shorikov, A. V. Lukoyanov, V. I. Anisimov und S. Y. Savrasov, „Pressure-driven metal-insulator transition in BiFeO₃ from dynamical mean-field theory“, Phys. Rev. B **92**, 035125 (2015).
- [122] I. Tatsuzaki, K. Itoh, S. Ueda und Y. Shindo, „Strain along *c* axis of SbSI caused by illumination in dc electric field“, Phys. Rev. Lett. **17**, 198 (1966).
- [123] V. M. Fridkin, „The bulk photovoltaic effect in the crystals without center of symmetry and solar harvesting“, Ferroelectrics **535**, 32 (2018).
- [124] V. M. Fridkin, „Bulk photovoltaic effect in noncentrosymmetric crystals“, Crystallogr. Rep. **46**, 654 (2001).
- [125] M. Qin, K. Yao, Y. C. Liang und S. Shannigrahi, „Thickness effects on photoinduced current in ferroelectric (Pb_{0.97}La_{0.03})(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ thin films“, J. Appl. Phys. **101**, 014104 (2007).
- [126] Y. M. Sheu, S. A. Trugman, Y.-S. Park, S. Lee, H. T. Yi, S.-W. Cheong, Q. X. Jia, A. J. Taylor und R. P. Prasankumar, „Ultrafast carrier dynamics and radiative recombination in multiferroic BiFeO₃“, Appl. Phys. Lett. **100**, 242904 (2012).

- [127] S. M. Young und A. M. Rappe, „First principles calculation of the shift current photovoltaic effect in ferroelectrics“, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 116601 (2012).
- [128] A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Auston und T. J. Negran, „Excited state polarization, bulk photovoltaic effect and the photorefractive effect in electrically polarized media“, *J. Electron. Mater.* **4**, 915 (1975).
- [129] Y. Zhou, L. You, S. Wang, Z. Ku, H. Fan, D. Schmidt, A. Rusydi, L. Chang, L. Wang, P. Ren, L. Chen, G. Yuan, L. Chen und J. Wang, „Giant photostriction in organic-inorganic lead halide perovskites“, *Nat. Commun.* **7**, 11193 (2016).
- [130] L. Pintilie, M. Alexe, A. Pignolet und D. Hesse, „Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric thin film ultraviolet detectors“, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 342 (1998).
- [131] P. Poosanaas, A. Dogan, S. Thakoor und K. Uchino, „Influence of sample thickness on the performance of photostrictive ceramics“, *J. Appl. Phys.* **84**, 1508 (1998).
- [132] C. Paillard, X. Bai, I. C. Infante, M. Guennou, G. Geneste, M. Alexe, J. Kreisel und B. Dkhil, „Photovoltaics with ferroelectrics: current status and beyond“, *Adv. Mater.* **28**, 5153 (2016).
- [133] X. Dingquan, Z. Jianguo, Z. Shipin, W. Xiu, Z. Wen, L. Guoqin und X. Guan-feng, „Photostriction effect of doped LiNbO₃ single crystals“, *Solid State Commun.* **79**, 1005 (1991).
- [134] K. Takagi, S. Kikuchi, J.-F. Li, H. Okamura, R. Watanabe und A. Kawasaki, „Ferroelectric and photostrictive properties of fine-grained PLZT ceramics derived from mechanical alloying“, *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 1477 (2004).
- [135] B. Zhang, X. He, J. Zhao, C. Yu, H. Wen, S. Meng, E. Bousquet, Y. Li, C. Ge, K. Jin, Y. Tao und H. Guo, „Giant photoinduced lattice distortion in oxygen vacancy ordered SrCoO_{2.5} thin films“, *Phys. Rev. B* **100**, 144201 (2019).
- [136] P. Poosanaas und K. Uchino, „Photostrictive effect in lanthanum-modified lead zirconate titanate ceramics near the morphotropic phase boundary“, *Mater. Chem. Phys.* **61**, 36 (1999).
- [137] B. Kundys, M. Viret, C. Meny, V. D. Costa, D. Colson und B. Doudin, „Wavelength dependence of photoinduced deformation in BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **85**, 092301 (2012).
- [138] C. Paillard, S. Prosandeev und L. Bellaiche, „Ab initio approach to photostriction in classical ferroelectric materials“, *Phys. Rev. B* **96**, 045205 (2017).
- [139] C. Paillard, B. Xu, B. Dkhil, G. Geneste und L. Bellaiche, „Photostriction in ferroelectrics from density functional theory“, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 247401 (2016).
- [140] Y. Yang, C. Paillard, B. Xu und L. Bellaiche, „Photostriction and elasto-optic response in multiferroics and ferroelectrics from first principles“, *J. Phys.: Condens. Matter* **30**, 073001 (2018).
- [141] K. Uchino, „New applications of photostrictive ferroics“, *Mater. Res. Innovations* **1**, 163 (1997).
- [142] X. J. Wang, J. H. Huang, J. Wang und H. H. Yue, „Photostrictive mathematical model of PLZT ceramics: constitutive modeling and experimental validation“, *Int. J. Appl. Electromagnet. Mech.* **46**, 965 (2014).
- [143] F. Sun, H. Khassaf und S. P. Alpay, „Strain engineering of piezoelectric properties of strontium titanate thin films“, *J. Mater. Sci.* **49**, 5978 (2014).

- [144] X. Chen, G. Hu, W. Wu, C. Yang, X. Wang und S. Fan, „Large piezoelectric coefficient in tb-doped BiFeO₃ films“, J. Am. Ceram. Soc. **93**, 948 (2010).
- [145] I. O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov und A. L. Kholkin, „Isothermal structural transitions, magnetization and large piezoelectric response in Bi_{1-x}La_xFeO₃ perovskites“, Phys. Rev. B **83**, 054109 (2011).
- [146] P. K. Jha, P. A. Jha, P. Singh, R. Ranjan und R. K. Dwivedi, „Sm/Ti co-substituted bismuth ferrite multiferroics: reciprocity between tetragonality and piezoelectricity“, Phys. Chem. Chem. Phys. **19**, 26285 (2017).
- [147] D. Daranciang, M. J. Highland, H. Wen, S. M. Young, N. C. Brandt, H. Y. Hwang, M. Vattilana, M. Nicoul, F. Quirin, J. Goodfellow, T. Qi, I. Grinberg, D. M. Fritz, M. Cammarata, D. Zhu, H. T. Lemke, D. A. Walko, E. M. Dufresne, Y. Li, J. Larsson, D. A. Reis, K. Sokolowski-Tinten, K. A. Nelson, A. M. Rappe, P. H. Fuoss, G. B. Stephenson und A. M. Lindenberg, „Ultrafast photovoltaic response in ferroelectric nanolayers“, Phys. Rev. Lett. **108**, 087601 (2012).
- [148] H. Wen, P. Chen, M. P. Cosgriff, D. A. Walko, J. H. Lee, C. Adamo, R. D. Schaller, J. F. Ihlefeld, E. M. Dufresne, D. G. Schlom, P. G. Evans, J. W. Freeland und Y. Li, „Electronic origin of ultrafast photoinduced strain in BiFeO₃“, Phys. Rev. Lett. **110**, 037601 (2013).
- [149] Y. Yamada, T. Nakamura, S. Yasui, H. Funakubo und Y. Kanemitsu, „Measurement of transient photoabsorption and photocurrent of BiFeO₃ thin films: evidence for long-lived trapped photocarriers“, Phys. Rev. B **89**, 035133 (2014).
- [150] V. S. Vikhnin, R. I. Eglitis, S. E. Kapphan, G. Borstel und E. A. Kotomin, „Polaronic-type excitons in ferroelectric oxides: microscopic calculations and experimental manifestation“, Phys. Rev. B **65**, 104304 (2002).
- [151] R. I. Eglitis, E. A. Kotomin und G. Borstel, „Quantum chemical modelling of electron polarons and charge-transfer vibronic excitons in BaTiO₃ perovskite crystals“, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 3735 (2002).
- [152] M. Yang, A. Bhatnagar und M. Alexe, „Electronic origin and tailoring of photovoltaic effect in BiFeO₃ single crystals“, Adv. Electron. Mater. **1**, 1500139 (2015).
- [153] Y. Li, C. Adamo, C. E. Rowland, R. D. Schaller, D. G. Schlom und D. A. Walko, „Nanoscale excitonic photovoltaic mechanism in ferroelectric BiFeO₃ thin films“, APL Mater. **6**, 084905 (2018).
- [154] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Gratzel, S. Mhaisalkar und T. C. Sum, „Long-range balanced electron- and hole-transport lengths in organic-inorganic CH₃NH₃PbI₃“, Science **342**, 344 (2013).
- [155] R. V. Pisarev, A. S. Moskvina, A. M. Kalashnikova und T. Rasing, „Charge transfer transitions in multiferroic BiFeO₃ and related ferrite insulators“, Phys. Rev. B **79**, 235128 (2009).
- [156] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2002).
- [157] M. Dressel und G. Grüner, *Electrodynamics of Solids* (Cambridge University Press, 2014), 488 S.
- [158] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, 1972).
- [159] H. A. Kramer, „Some remarks on the theory of absorption and refraction of x-rays.“, Nature **117**, 774 (1926).

- [160] R. de L. Kronig, „On the theory of dispersion of x-rays“, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [161] P. R. Griffiths, J. A. D. Haseth und J. D. Winefordner, *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Wiley John + Sons, 2007), 535 S.
- [162] W. Herres und J. Gronholz, „Understanding FT-IR Data Processing. Part 1. Instruments & Computers 1“, Comp. Anw. Lab. **5**, 352 (1984).
- [163] B. C. Smith, *Fundamentals of fourier transform infrared spectroscopy* (Taylor & Francis Ltd., 9. März 2011), 207 S.
- [164] Bruker, *Vertex 80v Benutzer-Handbuch*, 1. Aufl., Bruker Optik GmbH (Rudolf Plank Str. 27, 76275 Ettlingen, Deutschland, 2006).
- [165] Bruker, *Hyperion series*, Bruker Optik GmbH (Rudolf Plank Str. 27, 76275 Ettlingen, Deutschland).
- [166] *Data sheet MBL-III-473 1–100 mW*, Changchun New Industries Optoelectronics Technology Co., Ltd. (No.888 Jinhu Road High-tech Zone, Changchun 130103, P.R.China, 2017).
- [167] D. J. Dunstan, *Gasket user guide*, 1.1, Almax easyLab bvba (Wagenmakerijstraat 5, 8600 Diksmuide, Belgium).
- [168] A. Celeste, F. Borondics und F. Capitani, „Hydrostaticity of pressure-transmitting media for high pressure infrared spectroscopy“, High Pressure Res. **39**, 608 (2019).
- [169] S. Klotz, *Techniques in high pressure neutron scattering* (Taylor & Francis Ltd., 4. Dez. 2012), 276 S.
- [170] E. Sani und A. Dell'Oro, „Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared“, Opt. Mater. **60**, 137 (2016).
- [171] M. Czechlowski, D. Marcinkowski, R. Golimowska, W. Berger und W. Golimowski, „Spectroscopy approach to methanol detection in waste fat methyl esters“, Spectrochim. Acta, Part A **210**, 14 (2019).
- [172] S. Klotz, J.-C. Chervin, P. Munsch und G. L. Marchand, „Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media“, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 075413 (2009).
- [173] A. Jayaraman, „Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations“, Rev. Mod. Phys. **55**, 65 (1983).
- [174] D. F. Nelson und M. D. Sturge, „Relation between absorption and emission in the region of the R Lines of Ruby“, Phys. Rev. **137**, A1117 (1965).
- [175] K. Syassen, „Ruby under pressure“, High Pressure Res. **28**, 75 (2008).
- [176] L. Pauling und S. B. Hendricks, „The crystal structures of hematite and corundum“, J. Am. Chem. Soc. **47**, 781 (1925).
- [177] R. E. Newnham und Y. M. de Haan, „Refinement of the α Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures“, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. **117**, 235 (1962).
- [178] W. Duan, R. M. Wentzcovitch und K. T. Thomson, „First-principles study of high-pressure alumina polymorphs“, Phys. Rev. B **57**, 10363 (1998).
- [179] D. R. Stephens und H. G. Drickamer, „Effect of pressure on the spectrum of ruby“, J. Chem. Phys. **35**, 427 (1961).
- [180] H. K. Mao und R. J. Hemley, „Optical studies of hydrogen above 200 gigapascals: evidence for metallization by band overlap“, Science **244**, 1462 (1989).
- [181] S. J. Duclos, Y. K. Vohra und A. L. Ruoff, „Pressure dependence of the $^4\text{T}_2$ and $^4\text{T}_1$ absorption bands of ruby to 35 GPa“, Phys. Rev. B **41**, 5372 (1990).

- [182] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner und D. J. Steinberg, „Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar“, J. Appl. Phys. **49**, 3276 (1978).
- [183] A. D. Chijioke, W. J. Nellis, A. Soldatov und I. F. Silvera, „The ruby pressure standard to 150 GPa“, J. Appl. Phys. **98**, 114905 (2005).
- [184] H. K. Mao, J. Xu und P. M. Bell, „Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions“, J. Geophys. Res. **91**, 4673 (1986).
- [185] P.-T. Dong und J.-X. Cheng, „Pump-probe microscopy: theory, instrumentation, and applications“, Spectroscopy **32**, 24 (2017).
- [186] D. N. Nikogosyan, „Beta barium borate (BBO)“, Appl. Phys. A **52**, 359 (1991).
- [187] M. C. Fischer, J. W. Wilson, F. E. Robles und W. S. Warren, „Invited review article: pump-probe microscopy“, Rev. Sci. Instrum. **87**, 031101 (2016).
- [188] R. Haumont, R. Saint-Martin und C. Byl, „Centimeter-size BiFeO₃ single crystals grown by flux method“, Phase Transit. **81**, 881 (2008).
- [189] M. Köpf, *Charakterisierung der elektrischen Polarisierung in ferroelektrischem BiFeO₃ mittels Polarisationsmikroskopie*, Bachelorarbeit, Universität Augsburg, Feb. 2018.
- [190] N. Setter und E. L. Colla, Hrsg., *Ferroelectric ceramics* (Birkhäuser, Basel, 14. Juni 2012), 392 S.
- [191] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* (Springer-Verlag GmbH, 6. Juli 2015), 243 S.
- [192] C. Hammond, *The basics of crystallography and diffraction* (Oxford University Press, 11. Juni 2015), 432 S.
- [193] J. D. Bucci, B. K. Robertson und W. J. James, „The precision determination of the lattice parameters and the coefficients of thermal expansion of BiFeO₃“, J. Appl. Crystallogr. **5**, 187 (1972).
- [194] A. M. Kadomtseva, A. K. Zvezdin, Y. F. Popov, A. P. Pyatakov und G. P. Vorobev, „Space-time parity violation and magnetoelectric interactions in antiferromagnets“, JETP Lett. **79**, 571 (2004).
- [195] A. K. A.-Q. Al-Hadeethi, „Dc transport and optical measurements on the charge-density-wave compounds (K,Rb)_{0.3}(Mo,W)O₃“, Diss. (Universität Augsburg, 2012).
- [196] S. Kamba, D. Nuzhnyy, M. Savinov, J. Šebek, J. Petzelt, J. Prokleška, R. Haumont und J. Kreisel, „Infrared and terahertz studies of polar phonons and magnetodielectric effect in multiferroic BiFeO₃ ceramics“, Phys. Rev. B **75**, 024403 (2007).
- [197] R. P. S. M. Lobo, R. L. Moreira, D. Lebeugle und D. Colson, „Infrared phonon dynamics of a multiferroic BiFeO₃ single crystal“, Phys. Rev. B **76**, 172105 (2007).
- [198] D. B. Tanner, „Use of x-ray scattering functions in Kramers-Kronig analysis of reflectance“, Phys. Rev. B **91**, 035123 (2015).
- [199] P. Hermet, M. Goffinet, J. Kreisel und P. Ghosez, „Raman and infrared spectra of multiferroic bismuth ferrite from first principles“, Phys. Rev. B **75**, 220102 (2007).
- [200] C. Himcinschi, J. Rix, C. Röder, M. Rudolph, M.-M. Yang, D. Rafaja, J. Kortus und M. Alexe, „Ferroelastic domain identification in BiFeO₃ crystals using Raman spectroscopy“, Sci. Rep. **9**, 379 (2019).

- [201] C. Himcinschi, A. Bhatnagar, A. Talkenberger, M. Barchuk, D. R. T. Zahn, D. Rafaja, J. Kortus und M. Alexe, „Optical properties of epitaxial BiFeO₃ thin films grown on LaAlO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 012908 (2015).
- [202] Z. W. Liang, Z.-H. Wang, Y. Feng, Q. H. Zhang, L. C. Wang, C. Wang, L. Gu, P. Wu und B.-G. Shen, „Lattice dynamics of mixed-phase BiFeO₃ films: insights from micro-Raman scattering“, *Phys. Rev. B* **99**, 064304 (2019).
- [203] J. Kreisel, P. Jadhav, O. Chaix-Pluchery, M. Varela, N. Dix, F. Sánchez und J. Fontcuberta, „A phase transition close to room temperature in BiFeO₃ thin films“, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 342202 (2011).
- [204] Y.-D. Liou, Y.-Y. Chiu, R. T. Hart, C.-Y. Kuo, Y.-L. Huang, Y.-C. Wu, R. V. Chopdekar, H.-J. Liu, A. Tanaka, C.-T. Chen, C.-F. Chang, L. H. Tjeng, Y. Cao, V. Nagarajan, Y.-H. Chu, Y.-C. Chen und J.-C. Yang, „Deterministic optical control of room temperature multiferroicity in BiFeO₃ thin films“, *Nat. Mater.* **18**, 580 (2019).
- [205] Z. Zhang, L. You, J. Du, J. Wang, Z. Jin, G. Ma und Y. Leng, „Ultrafast electron-phonon coupling and photo-induced strain in the morphotropic phase boundary of Bi_xDy_{1-x}FeO₃ films“, *Sci. Rep.* **8**, 3258 (2018).
- [206] Z. Jin, Y. Xu, Z. Zhang, G. Li, X. Lin, G. Ma, Z. Cheng und X. Wang, „Structural dependent ultrafast electron-phonon coupling in multiferroic BiFeO₃ films“, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 071105 (2012).
- [207] S. Y. Smolin, M. D. Scafetta, G. W. Guglietta, J. B. Baxter und S. J. May, „Ultrafast transient reflectance of epitaxial semiconducting perovskite thin films“, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 022103 (2014).
- [208] E. W. Ng und M. Geller, „A table of integrals of the error functions“, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. B* **73B**, 1 (1969).
- [209] P. Ruello, T. Pezeril, S. Avanesyan, G. Vaudel, V. Gusev, I. C. Infante und B. Dkhil, „Photoexcitation of gigahertz longitudinal and shear acoustic waves in BiFeO₃ multiferroic single crystal“, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 212906 (2012).
- [210] F. Meggle, M. Viret, J. Kreisel und C. A. Kuntscher, „Temperature-dependent photo-response in multiferroic BiFeO₃ revealed by transmission measurements“, *J. Appl. Phys.* **125**, 114104 (2019).
- [211] F. Meggle, J. Ebad-Allah, J. Kreisel und C. A. Kuntscher, „Optical spectroscopy on the photo-response in multiferroic BiFeO₃ at high pressure“, *J. Appl. Phys.* **126**, 164103 (2019).
- [212] M. O. Ramirez, A. Kumar, S. A. Denev, N. J. Podraza, X. S. Xu, R. C. Rai, Y. H. Chu, J. Seidel, L. W. Martin, S.-Y. Yang, E. Saiz, J. F. Ihlefeld, S. Lee, J. Klug, S. W. Cheong, M. J. Bedzyk, O. Auciello, D. G. Schlom, R. Ramesh, J. Orenstein, J. L. Musfeldt und V. Gopalan, „Magnon sidebands and spin-charge coupling in bismuth ferrite probed by nonlinear optical spectroscopy“, *Phys. Rev. B* **79**, 224106 (2009).
- [213] E. H. Hasdeo, A. R. T. Nugraha, M. S. Dresselhaus und R. Saito, „Breit-Wigner-Fano line shapes in raman spectra of graphene“, *Phys. Rev. B* **90**, 245140 (2014).
- [214] J. Seidel, D. Fu, S.-Y. Yang, E. Alarcón-Lladó, J. Wu, R. Ramesh und J. W. Ager, „Efficient photovoltaic current generation at ferroelectric domain walls“, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 126805 (2011).

- [215] J. H. Shah, H. Ye, Y. Liu, A. M. Idris, A. S. Malik, Y. Zhang, H. Han und C. Li, „Exploration of the intrinsic factors limiting the photocurrent density in ferroelectric BiFeO₃ thin film“, *J. Mater. Chem.A* **8**, 6863 (2020).
- [216] A. J. Hauser, J. Zhang, L. Mier, R. A. Ricciardo, P. M. Woodward, T. L. Gustafson, L. J. Brillson und F. Y. Yang, „Characterization of electronic structure and defect states of thin epitaxial BiFeO₃ films by UV-visible absorption and cathodoluminescence spectroscopies“, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 222901 (2008).
- [217] A. Pimenov, A. A. Mukhin, V. Y. Ivanov, V. D. Travkin, A. M. Balbashov und A. Loidl, „Possible evidence for electromagnons in multiferroic manganites“, *Nat. Phys.* **2**, 97 (2006).
- [218] A. B. Sushkov, R. V. Aguilar, S. Park, S.-W. Cheong und H. D. Drew, „Electromagnons in multiferroic YMn₂O₅ and TbMn₂O₅“, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 027202 (2007).
- [219] M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. de Sousa, D. Lebeugle und D. Colson, „Possible observation of cycloidal electromagnons in BiFeO₃“, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 037601 (2008).
- [220] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, A. Sacuto, R. P.S. M. Lobo, D. Lebeugle und D. Colson, „Polar phonons and spin excitations coupling in multiferroic BiFeO₃ crystals“, *Phys. Rev. B* **79**, 180411 (2009).
- [221] M. Lejman, G. Vaudel, I. C. Infante, P. Gemeiner, V. E. Gusev, B. Dkhil und P. Ruello, „Giant ultrafast photo-induced shear strain in ferroelectric BiFeO₃“, *Nat. Commun.* **5**, 4301 (2014).
- [222] R. Palai, H. Schmid, J. F. Scott und R. S. Katiyar, „Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO₃“, *Phys. Rev. B* **81**, 064110 (2010).
- [223] M. B. Schilling, L. M. Schoop, B. V. Lotsch, M. Dressel und A. V. Pronin, „Flat optical conductivity in ZrSiS due to two-dimensional dirac bands“, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 187401 (2017).
- [224] S. Nakamura, S. Soeya, N. Ikeda und M. Tanaka, „Spin-glass behavior in amorphous BiFeO₃“, *J. Appl. Phys.* **74**, 5652 (1993).
- [225] A. K. Pradhan, K. Zhang, D. Hunter, J. B. Dadson, G. B. Loiutts, P. Bhattacharya, R. Katiyar, J. Zhang, D. J. Sellmyer, U. N. Roy, Y. Cui und A. Burger, „Magnetic and electrical properties of single-phase multiferroic BiFeO₃“, *J. Appl. Phys.* **97**, 093903 (2005).
- [226] R. Jarrier, X. Marti, J. Herrero-Albillos, P. Ferrer, R. Haumont, P. Gemeiner, G. Geneste, P. Berthet, T. Schüllli, P. Cevc, R. Blinc, S. S. Wong, T.-J. Park, M. Alexe, M. A. Carpenter, J. F. Scott, G. Catalan und B. Dkhil, „Surface phase transitions in BiFeO₃ below room temperature“, *Phys. Rev. B* **85**, 184104 (2012).
- [227] Z. Zhang, Z. Jin, Q. Pan, Y. Xu, X. Lin, G. Ma und Z. Cheng, „Temperature dependent photoexcited carrier dynamics in multiferroic BiFeO₃ film: a hidden phase transition“, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 151902 (2014).
- [228] M. Ramazanoglu, W. Ratcliff, H. T. Yi, A. A. Sirenko, S.-W. Cheong und V. Kiryukhin, „Giant effect of uniaxial pressure on magnetic domain populations in multiferroic bismuth ferrite“, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 067203 (2011).
- [229] Roithner, *CW532-04 Series TECHNICAL DATA*, Roithner LaserTechnik GmbH (Wiedner Hauptstrasse 76 1040 Wien Österreich, 2018).

- [230] T. Choi, S. Lee, Y. J. Choi, V. Kiryukhin und S.-W. Cheong, „Switchable ferroelectric diode and photovoltaic effect in BiFeO₃“, *Science* **324**, 63 (2009).

Publikationen

- **F. Meggle**, M. Viret, J. Kreisel und C. A. Kuntscher, „Temperature-dependent photo-response in multiferroic BiFeO₃ revealed by transmission measurements“, J. Appl. Phys. **125**, 114104 (2019).
- **F. Meggle**, J. Ebad-Allah, J. Kreisel und C. A. Kuntscher, „Optical spectroscopy on the photo-response in multiferroic BiFeO₃ at high pressure“, J. Appl. Phys. **126**, 164103 (2019).
- S. Reschke, **F. Meggle**, F. Mayr, V. Tsurkan, L. Prodan, H. Nakamura, J. Deisenhofer, C. A. Kuntscher, I. Kézsmárki, „Lattice dynamics and electronic excitations in a large family of lacunar spinels with a breathing pyrochlore lattice structure“, Phys. Rev. B **101**, 075118 (2020).

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen Personen bedanken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle bei **Prof. Dr. Kuntscher** für die Möglichkeit dieses interessante Projekt zu bearbeiten. Außerdem möchte ich mich für die Vielzahl an Diskussionen, Gesprächen und hilfreichen Tipps zur Durchführung der Experimente ganz herzlich bedanken.

Bei **PD. Dr. Krug von Nidda** vom Lehrstuhl *Experimentalphysik V* der Universität Augsburg für die freundliche Übernahme der Zweitkorrektur.

Bei **Prof. Dr. Kreisel** von der Universität Luxemburg und bei **Dr. Michel Viret** von der Universität Paris-Saclay für die Bereitstellung der Proben.

Im Rahmen eines einwöchigen Forschungsaufenthalts durfte ich bei Testmessungen zu den zeitaufgelösten pump-probe-Messungen an der Technischen Universität Dortmund anwesend sein. Für die lehrreichen und interessanten Tage möchte ich mich bei **Prof. Dr. Betz** und dessen Arbeitsgruppe am *Lehrstuhl für Experimentelle Physik 2* bedanken. Mein besonderer Dank geht dabei an **Laura Krauß-Kodytek (M.Sc.)**, die die pump-probe-Messungen durchführte und auswertete.

Vielen Dank auch an **Marcel Vöst (M.Sc.)** von der AG Scherer an der Universität Augsburg für die Durchführung und Auswertung der Röntgendiffraktometriemessungen.

Bei **Prof. Dr. Albrecht** von der Universität Augsburg für die Möglichkeit der uneingeschränkten Nutzung des Polarisationsmikroskops.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der AG Kuntscher für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle **Dr. Jihaan Ebad-Allah**, die mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Auch bei **Matthias Köpf (B.Sc.)** möchte ich mich bedanken, der durch seine Bachelorarbeit und Laborprojekte ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Auch den Technikern, allen voran **Beate Spörhase**, sowie der mechanischen und elektronischen Werkstatt gilt mein Dank. Sie unterstützten mich stets bei technischen Problemen.

Außerdem möchte ich mich bei meiner **Familie** bedanken, die mich während der Promotionszeit moralisch unterstützte.